

ESTELA MARI DA CUNHA CARDOSO

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE
SOLOS CONDICIONADOS COM SUBPRODUTOS DO XISTO**

CURITIBA

2013

ESTELA MARI DA CUNHA CARDOSO

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE
SOLOS CONDICIONADOS COM SUBPRODUTOS DO XISTO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós Graduação em Química do Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof.^a Dra. Iara Messerschmidt

CURITIBA

2013

C268c

Cardoso, Estela Mari da Cunha

Caracterização espectroscópica de substâncias húmicas extraídas de solos condicionados em subprodutos do xisto / Estela Mari da Cunha Cardoso. – Curitiba, 2013.

944f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2013.

Orientador: Iara Messerschmidt.

Bibliografia: p. 81-94.

1. Xisto. 2. Ácido húmico. 3. Análise espectral. I. Universidade Federal do Paraná. II. Messerschmidt, Iara. III. Título.

CDD: 552.4

TERMO DE APROVAÇÃO

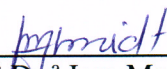
CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS CONDICIONADOS COM SUBPRODUTOS DO XISTO

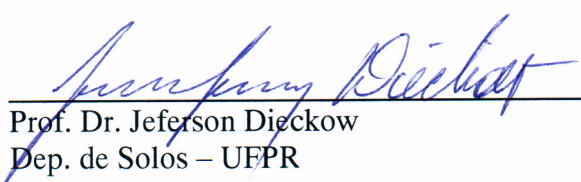
por

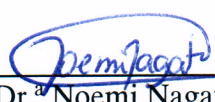
ESTELA MARI DA CUNHA CARDOSO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientadora:


Prof.^a Dr.^a Iara Messerschmidt
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Jeferson Dieckow
Dep. de Solos – UFPR


Prof.^a Dr.^a Noemi Nagata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 03 de setembro de 2013

A Deus, ao meu pai (*in memoriam*), à minha mãe, ao Seh (meu namorado)
pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles
nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por não ter me deixado desistir.

Agradecimentos a Prof^a. Dra. Iara Messerschmidt pela excelente orientação, pelo apoio durante estes dois anos, pela amizade, pelo incentivo nos momentos mais difíceis e por contribuir para meu crescimento profissional.

À Betânia pelo convite para fazer parte do Projeto Xisto Agrícola como aluna de iniciação, por toda sua ajuda nos momentos mais críticos, por contribuir para o meu crescimento profissional e por sua orientação juntamente com a professora Iara.

Aos Prof. Dr. Jefeson Dieckow, do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, e a Dra. Noemi Nagata, do Departamento de Química da UFPR, por terem gentilmente aceitado o convite para compor a Banca Examinadora.

À minha família, principalmente à minha mãe, Eliane, pelo inestimável amor, compreensão e apoio nos momentos difíceis.

Ao meu namorado, por toda a paciência, amor e carinho.

Às minhas amigas Jaqueline Nicolini, Ana Paula, Mariana Carvalho e Mariana Makhoul, pela amizade sincera, que mesmo distante esta presente em minha vida.

Às amigas de laboratório Liliam, Priscila e Juliana, pela amizade, pelo apoio e principalmente pelas risadas.

Obrigado a todos os colegas do LabPPAm que estiveram presentes desde a iniciação científica até o final do mestrado, que me apoiaram, me ensinaram, me ajudaram com análises e me deram força em todos os momentos: Jeniffer, Rafael Dolatto, Alessandra, Telma, Keller, Solange, Silvio, Fernanda, Francielle, Valentim, Amanda, Edivaltris, Ingrid, Rayta, Jonathan, Douglas, Rafael, Luís, Aline, Marta, Karen, Younas, Laiéli.

Agradecimentos ao Dr. Clenio Pillon e ao Dr. Carlos Augusto Silveira (EMBRAPA Clima Temperado – Pelotas) pela confiança nos resultados obtidos na pesquisa desenvolvida em parceria.

À Dra. Betânia Pereira e à equipe da EMBRAPA Clima Temperado que fizeram a coleta dos solos para a realização desta pesquisa.

Agradecimentos ao Dr. Ronny Ribeiro pela disponibilidade para as análises de EPR.

Agradecimentos a todos os funcionários do Departamento de Química da UFPR.

Agradecimentos à FAPEG, Fundação de Apoio à Pesquisa Edmundo Gastal, pelo apoio financeiro desde o ingresso no Projeto Xisto Agrícola.

À Universidade Federal do Paraná, por ter me apoiado e ter sido minha casa durante estes anos.

À CAPES/REUNI, pelo auxílio financeiro.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de
compreender mais para temer menos.”

Marie Curie

RESUMO

No processo de beneficiamento do xisto em São Mateus do Sul, PR, executado pela Unidade de Negócios do Xisto, são gerados vários subprodutos sólidos, tais como, o xisto retortado (XR), finos de xisto (FX) e calcário de xisto (CX). Neste sentido, o Projeto Xisto Agrícola (convênio de cooperação técnica entre Embrapa Clima Temperado, Petrobras/SIX, IAPAR e UFPR) tem como focos principais a eficiência agrônômica, a segurança ambiental e a segurança alimentar do uso dos subprodutos do xisto (materiais alternativos de baixo custo) na agricultura. Deste modo, o entendimento das possíveis mudanças na matéria orgânica do solo (MOS) advindas da adição dos subprodutos sólidos do xisto ao solo é de grande relevância para intensificar o conhecimento sobre o uso eficiente destes materiais, do ponto de vista da eficiência agrônômica e da segurança ambiental. Assim, as substâncias húmicas foram extraídas de solos de diferentes regiões do Brasil condicionados com subprodutos sólidos da industrialização do xisto: Paraíso do Norte (PR), Estação Terras Baixas (RS), Cerrado e São Mateus do Sul (PR). As frações das SH (AF, AH e HU) foram caracterizadas utilizando as técnicas espectroscópicas de FTIR, DRUV-Vis, EPR e EFM. Os resultados mostraram que as diferenças nos espectros obtidos pelas técnicas espectroscópicas e pelas análises físico-químicas são principalmente devidas a diferente classificação dos solos. Através da PCA verificou-se que não houve discriminação dos grupos em relação ao tratamento que as amostras foram submetidas, houve apenas discriminação das amostras devido as diferentes classificações dos solos (o que também foi observado por FTIR através das bandas nas regiões de 3700-3440, 2000-1890 e 1100 cm^{-1} , referentes a estruturas inorgânicas e as bandas em 2930, 2850, 1720 e 1640 cm^{-1} , referentes a estruturas orgânicas). Os AH apresentaram maior incremento orgânico observado por FTIR, DRUV-VIS e EPR, também maior valor de concentração de radicais livres orgânicos quando comparados com as HU, como já esperado.

Palavras-chave: xisto, ácido húmico, EPR.

ABSTRACT

In the oil shale processing in São Mateus do Sul, PR, performed by Oil Shale Business Unit, various solid byproducts are generated, such as the retorted shale (XR), oil shale fines (FX) and calcareous shale (CX). In this sense, the Slate Agricultural Project (technical cooperation agreement between Embrapa Temperate Climate Petrobras / SIX, IAPAR and UFPR) has as its main focus the agronomic efficiency, environmental safety and food safety of the use of by-products of shale (alternative low cost materials) in agriculture. Thereby, the understanding of the possible changes in soil organic matter (SOM), resulting from the addition of solid byproducts shale soil, is highly relevant to enhance the knowledge about efficient use of these materials from the point of view of agronomic efficiency and environmental safety. Thus, humic substances (HS) were extracted from soils from different regions of Brazil, conditioned with solid byproducts of oil shale's industrialization: Paraíso do Norte (PR), Estação Terras Baixas (RS), Cerrado and São Mateus do Sul (PR). The fractions of SH (AF, AH and HU) were characterized using FTIR, DRUV-Vis, EPR and EFM spectroscopic techniques. The results showed that the differences in the spectra obtained by spectroscopic techniques and by physical and chemical analysis are mainly due to different soil classification. Through PCA it was observed that there was no groups discrimination regarding the treatment the samples were submitted, there was only samples discrimination due to different classifications of soils (which was also observed by FTIR through the bands in the regions of 3700-3440, 2000-1890 and 1100 cm^{-1} , related to inorganic structures, and the bands 2930, 2850, 1720 and 1640 cm^{-1} , related to organic structures). The AH had higher organic growth observed by FTIR, DRUV-VIS and EPR, and also higher organic free radicals concentration value when compared with HU, as expected.

Keywords: oil shale, humic acid, EPR.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	COMPOSIÇÃO DE UMA ROCHA SEDIMENTAR DE XISTO: A) MATRIZ MINERAL/MATÉRIA ORGÂNICA E B) PARTE ORGÂNICA.....	14
FIGURA 2 -	FOTO DA MINA DE XISTO PIROBETUMINOSO EM SÃO MATEUS DO SUL, PARANÁ.....	15
FIGURA 3 -	ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE AH PROPOSTA POR KONOVA (1966): 1) ANEL AROMÁTICO DERIVADO DE DI E TRI – HIDROXIFENOL; 2) NITROGÊNIO EM FORMAS CÍCLICAS; 3) RESÍDUOS DE AMINOÁCIDOS; 4) RESÍDUOS DE CARBOIDRATOS.....	21
FIGURA 4 -	ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DO AF PROPOSTA POR SCHNITZER EM 1978.....	21
FIGURA 5 -	ESTRUTURA PROPOSTA POR SCHULTEN E SCHNITZER (1993) PARA O AH.....	22
FIGURA 6 -	MODELOS CONCEITUAIS PROPOSTOS PELA TEORIA MACROMOLECULAR: (A) MOLÉCULAS DAS SH ALEATORIAMENTE ENOVELADAS (SWIF, 1989) E (B) AH PROPOSTO POR SCHULTEN E SCHNITZER (1997), ONDE C= AZUL; O= VERMELHO; N=PRETO E H= BRANCO. AS LETRAS A, B E C INDICAM OS ESPAÇOS VAZIOS PRESENTES NAS SH CAPAZES DE INTERAGIR COM OUTROS COMPOSTOS.....	23
FIGURA 7 -	MODELO ESTRUTURAL DAS SH PROPOSTO POR SIMPSON ET AL. (2002). AS UNIDADES VERMELHAS REPRESENTAM OS CÁTIONS METÁLICOS, AS UNIDADES PRETAS OS POLISSACARÍDEOS, AS UNIDADES AZUIS OS POLIPEPTÍDEOS, AS UNIDADES VERDES AS CADEIAS ALIFÁTICAS E AS UNIDADES MARRONS OS FRAGMENTOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DA LIGNINA.....	23
FIGURA 8 -	ESQUEMA DA ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE DO TIPO SEMIQUINONA (SENESI e SCHNITZER, 1977).....	28
FIGURA 9 -	FLUXOGRAMA DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS (OLENDZKI, 2006).....	39

FIGURA 10-	RESULTADO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) MOSTRANDO “BILOTS” DAS TRÊS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS: (A) PC2 VERSUS PC1; (B) PC3 VERSUS PC1).....	48
FIGURA 11 -	DENDOGRAMA REPRESENTATIVO DO AGRUPAMENTO DE 12 AMOSTRAS DE SOLOS, PELO MÉTODO DO VIZINHO MAIS PRÓXIMO (KNN)	49
FIGURA 12 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SOLOS TESTEMUNHAS (T1).....	50
FIGURA 13 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA AS 4 AMOSTRAS DE SOLOS TESTEMUNHAS (T1).....	52
FIGURA 14 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE SOLOS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA e T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).....	52
FIGURA 15 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA AS 4 AMOSTRAS DE AH TESTEMUNHAS (T1).....	54
FIGURA 16 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE AH (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA e T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).....	55
FIGURA 17 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA AS 4 AMOSTRAS DE HU TESTEMUNHAS (T1).....	57
FIGURA 18 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE HU (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA e T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).....	57
FIGURA 19 -	ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS OBTIDAS A PARTIR DAS TRIPLICATAS DOS ESPECTROS DE FTIR DOS SOLOS (ALISAMENTO COM 15 PONTOS E PRIMEIRA DERIVADA E NORMALIZADO) PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS. (A) (PC2 VERSUS PC1) E (B) (PC3 VERSUS PC1). (GRUPO VERDE: PN E ETB; GRUPO VERMELHO: CER E SM).....	61

FIGURA 20 -	GRÁFICO DE LOADINGS DAS 3 PCS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS.....	62
FIGURA 21 -	ESPECTROS DE EPR PARA AS AMOSTRAS DE AH EXTRAÍDOS DE SOLOS TESTEMUNHAS.....	67
FIGURA 22 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE ÁCIDOS HÚMICOS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA e T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).....	67
FIGURA 23 -	ESPECTROS DE EPR PARA AS AMOSTRAS DE HU EXTRAÍDAS DE SOLOS TESTEMUNHAS.....	68
FIGURA 24 -	ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE HUMINAS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA e T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).....	68
FIGURA 25 -	ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA TOTAL NO MODO MATRIZ EXCITAÇÃO-EMIÇÃO (OU MAPAS DE CONTO) DOS AF EXTRAÍDOS DO SOLO: (A) PARAÍSO DO NORTE, (B) ETB, (C) CERRADO E (D) SÃO MATEUS.....	73
FIGURA 26 -	ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE EMIÇÃO ($\lambda_{\text{EXCITAÇÃO}}$ = MÁXIMO DO λ_{EXC} OBTIDO DE CADA AMOSTRA) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE (pH = 1,0) PARA AS AMOSTRAS DE AF EXTRAÍDOS DOS SOLOS TESTEMUNHAS.....	75
FIGURA 27 -	ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE EMIÇÃO ($\lambda_{\text{EXCITAÇÃO}}$ = MÁXIMO DO λ_{EXC} OBTIDO DE CADA AMOSTRA) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE EXTRAÇÃO (pH = 1,0) PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS (T1 E T2).....	76
FIGURA 28 -	ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE SINCRONIZADA ($\lambda_{\text{EMIÇÃO}}$ = 250-650 nm e $\Delta\lambda$ = 18 nm) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE EXTRAÇÃO (pH = 1,0) PARA AS AMOSTRAS DE AF EXTRAÍDOS DOS SOLOS TESTEMUNHAS.....	77

FIGURA 29 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE SINCRONIZADA ($\lambda_{\text{EMIÇÃO}} = 250\text{-}650\text{ nm}$ e $\Delta\lambda = 18\text{ nm}$) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE EXTRAÇÃO (pH = 1,0), PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS (T1 E T2).....

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	ALGUMAS PROPRIEDADES QUÍMICAS IMPORTANTES DAS DIFERENTES FRAÇÕES DAS SH.....	19
TABELA 2 -	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLOS.....	37
TABELA 3 -	ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS (0 – 20 CM).....	46
TABELA 4 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS ENCONTRADOS NOS SOLOS ESTUDADOS.....	51
TABELA 5 -	ÍNDICE DE AROMATICIDADE PARA AS AMOSTRAS DE AH.....	60
TABELA 6 -	RAZÃO E_4/E_6 PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS, AH E HU (ESTADO SÓLIDO).....	65
TABELA 7 -	RAZÃO E_4/E_6 PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS, AH E HU (EM SOLUÇÃO).....	66
TABELA 8 -	QUANTIDADE SPIN/G, FATOR G E LARGURA DE LINHA (ΔH) DAS FRAÇÕES ESTUDADAS.....	71
TABELA 9 -	INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (IF) E PARES DE COMPRIMENTO DE ONDA EXCITAÇÃO-EMIÇÃO (PCEE) PARA AS AMOSTRAS DE AF.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ -	Comprimento de Onda
ν -	Estiramento
ΔH -	Largura de linha
AX -	Água de Xisto
AF -	Ácido Fúlvico
AH -	Ácido Húmico
AHC -	Análise de agrupamento hierárquico
C -	Carbono orgânico
CTC -	Capacidade de troca de cátions
CX -	Calcário de Xisto
DRUV-VIS -	Espectroscopia no Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa
DRX -	Difração de Raios-X
E_4/E_6 -	Razão entre as absorbâncias em 465 nm e 665 nm
EMBRAPA -	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EFM -	Espectroscopia de Fluorescência Molecular
EPR -	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
FA -	Análise Fatorial
FTIR -	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FX -	Finos de Xisto
g -	Fator g
G -	Gauss
HU -	Humina
IA -	Índice de Aromaticidade
IF -	Intensidade de Fluorescência
LABPPAM -	Laboratório de Projetos e Processos Ambientais
m -	Saturação por Alumínio
MEE -	Matriz excitação - emissão
MO -	Matéria Orgânica
MOS -	Matéria Orgânica do Solo
PC -	Componente principal
PCA -	Análise de Componentes principais

PCEE -	Pares de comprimento de onda excitação-emissão
PETROSIX -	Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto
RLO -	Radical Livre Orgânico
SB -	Soma das Bases
SMP -	Solução tampão (Shoemaker, McClean e Pratt).
SH -	Substâncias Húmicas
T1 -	Tratamento 1
T2 -	Tratamento 2
UV -	Espectroscopia no ultravioleta
V -	Saturação por Bases
XR -	Xisto Retornado
XRF -	Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1	XISTO E OS SUBPRODUTOS DA SUA INDUSTRIALIZAÇÃO.....	13
2.2	USO AGRÍCOLA DOS SUBPRODUTOS SÓLIDOS DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO.....	16
2.3	MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO.....	17
2.4	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	19
2.5	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.....	24
2.5.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	24
2.5.2	Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUVVis).....	25
2.5.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	27
2.5.4	Espectroscopia de Fluorescência Molecular (EFM).....	29
2.5.5	Difratometria de Raios X (DRX).....	30
2.6	ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS.....	31
3	OBJETIVOS.....	35
3.1	OBJETIVO GERAL.....	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1	AMOSTRAS.....	36
4.2	ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO.....	37
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	38
4.4	EXTRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	38
4.5	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.....	39
4.5.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.5.2	Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUVVis).....	40

4.5.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	40
4.5.4	Espectroscopia de Fluorescência Molecular (EFM).....	41
4.6	ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO.....	44
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	50
5.3	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.....	51
5.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.3.1.1	Análises de Componentes Principais (PCA).....	60
5.3.2	Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUVVis).....	63
5.3.3	5.3.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	67
5.3.4	Espectroscopia de Fluorescência Molecular (EFM).....	71
6	CONCLUSÕES.....	79
	REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de preservar o meio ambiente tem estimulado o aproveitamento, como fertilizantes e/ou condicionadores de solo, dos mais variados tipos de resíduos sólidos, gerados em atividades agroindustriais ou urbanas, proporcionando também retornos econômicos e melhoria na qualidade do solo (TEDESCO *et al.*, 1999).

No processo de beneficiamento do xisto em São Mateus do Sul, PR, executado pela Unidade de Negócios do Xisto - PETROBRAS são gerados vários subprodutos líquidos e sólidos, tais como, água de xisto (AX), o xisto retornado (XR), finos de xisto (FX) e calcário de xisto (CX). O CX apresenta potencial como corretor da acidez do solo e os demais citados como fonte de nutrientes em formulações fertilizantes. Estes subprodutos podem ser utilizados como substrato para produção de mudas, matérias-primas para a formulação de fertilizantes líquidos foliares e de fitoprotetores, ou como matéria-prima para formulações de fertilizantes sólidos. Além disso, um dos possíveis potenciais de uso destes materiais na agricultura seria o incremento na matéria orgânica do solo (MOS) (ALBA, 2010).

Neste sentido, o entendimento das possíveis mudanças da matéria orgânica do solo (MOS) advindas da adição dos subprodutos sólidos do xisto ao solo é de grande relevância para intensificar o conhecimento sobre o uso eficiente destes materiais, do ponto de vista da eficiência agrônoma e da segurança ambiental.

A MOS interage com um grande número de componentes do solo, pois é considerada um dos indicadores mais importantes de qualidade do solo. Sob o ponto de vista químico, a matéria orgânica interage com o solo afetando a capacidade de troca catiônica (CTC) pela geração de cargas do material orgânico humificado, aumentando a disponibilidade de nutrientes às plantas, além de interferir no pH, poder tampão, sorção de pesticidas e outros agroquímicos (BRONICK; LAL, 2005).

A comprovação da MOS em aumentar a capacidade produtiva dos solos, em particular, em solos tropicais, tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas visando melhor entendimento da sua dinâmica, especificamente de

suas frações estáveis, denominadas de substâncias húmicas (SHs). As SHs podem ser entendidas como produtos das transformações químicas e biológicas dos resíduos vegetais e animais, assim como da atividade dos micro-organismos do solo. Contudo, os conhecimentos sobre suas origens e processos de humificação, em diferentes sistemas de cultivo e ecossistemas, ainda são hipotéticos, principalmente no que se refere a estrutura físico-química e o potencial de retenção de nutrientes.

O fracionamento químico da matéria orgânica do solo (MOS) é utilizado para avaliar os teores de carbono (C) nas diferentes frações húmicas do solo. As substâncias húmicas (ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU)) fazem parte da matéria orgânica do solo e representam mais de 80 % do C presente no solo sendo diferenciadas pela cor, massa molecular, grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, etc.) e grau de polimerização (STEVENSON, 1994). Devido à sua grande reatividade, apresentam envolvimento direto na maioria dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no solo (CANELLAS *et al.*, 2008). Assim, este fracionamento químico da MOS permite a separação destas frações húmicas, que, após serem purificadas, podem ser caracterizadas quanto à composição química e quanto ao aspecto molecular proporcionando assim, maior entendimento da dinâmica da mesma no solo (GUERRA e SANTOS, 1999; SENESI e BRUNETI, 1996).

A caracterização das substâncias húmicas (SH) por meio de técnicas espectroscópicas têm gerado importantes resultados que auxiliam na avaliação da qualidade do solo, sob diferentes aplicações de resíduos orgânicos, buscando o melhor entendimento de sua natureza química e, conseqüentemente, dos mecanismos que governam sua estabilidade no ambiente (MAIA *et. al.*, 2012; SANTOS *et. al.*, 2013; BUSATO *et. al.*, 2012).

Várias técnicas têm sido usadas na identificação de componentes das substâncias húmicas, tais como: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta (UV), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Fluorescência Molecular (EFM) (FASSARELLA *et al.*, 2012).

Visando à possibilidade de dar um destino seguro e economicamente viável aos subprodutos sólidos da industrialização do xisto produzidos na região

de São Mateus do Sul, PR, este trabalho objetivou avaliar possíveis alterações da matéria orgânica do solo em solos condicionados com subprodutos sólidos da industrialização do xisto e em substâncias húmicas extraídas dos mesmos, através de análises químicas, espectroscópicas e quimiométricas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 XISTO E OS SUBPRODUTOS DA SUA INDUSTRIALIZAÇÃO

As principais reservas de xisto encontram-se nos seguintes países que se destacam pela quantidade desse recurso: Canadá, Estônia, China, Rússia, Austrália, Brasil, Estados Unidos, Jordânia, Zaire, Marrocos e Itália. As dimensões dessas reservas abrangem desde pequenos acúmulos até depósitos gigantescos, como o da formação Green River, no oeste dos Estados Unidos, cujas estimativas indicam a existência de 213 bilhões de toneladas de óleo de xisto (DYNI, 2003).

A segunda maior reserva do xisto conhecida no mundo, denominada Formação de Irati, encontra-se no Brasil e sua exploração teve início em 1970. Esta abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. A Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, da Petrobras, está localizada em São Mateus do Sul, a 140 quilômetros de Curitiba. Este órgão operacional da Petrobras desenvolveu o processo de extração do óleo por pirólise da rocha, sendo que este processo recebeu o nome de Petrosix. Hoje, esse processo é reconhecido mundialmente como o mais avançado no aproveitamento industrial desse minério (PIMENTEL *et al.*, 2008).

O folhelho pirobetuminoso, o xisto, é uma rocha de origem sedimentar resultante da decomposição de matérias minerais e orgânicas no fundo de grandes lagos ou mares interiores. Agentes químicos e microorganismos transformam a matéria orgânica em um complexo orgânico de composição indefinida, denominado betume e querogênio (FIGURA 1), que, quando submetido a altas temperaturas produz óleo, água, gás e um resíduo sólido

contendo carbono (YEN e CHILINGAR, 1976; PIMENTEL *et al.*, 2010). Esse aquecimento é conhecido por pirólise ou retortagem.

A FIGURA 1 mostra a composição de uma rocha sedimentar, como é o caso do Xisto, que possui uma parte mineral e outra orgânica.

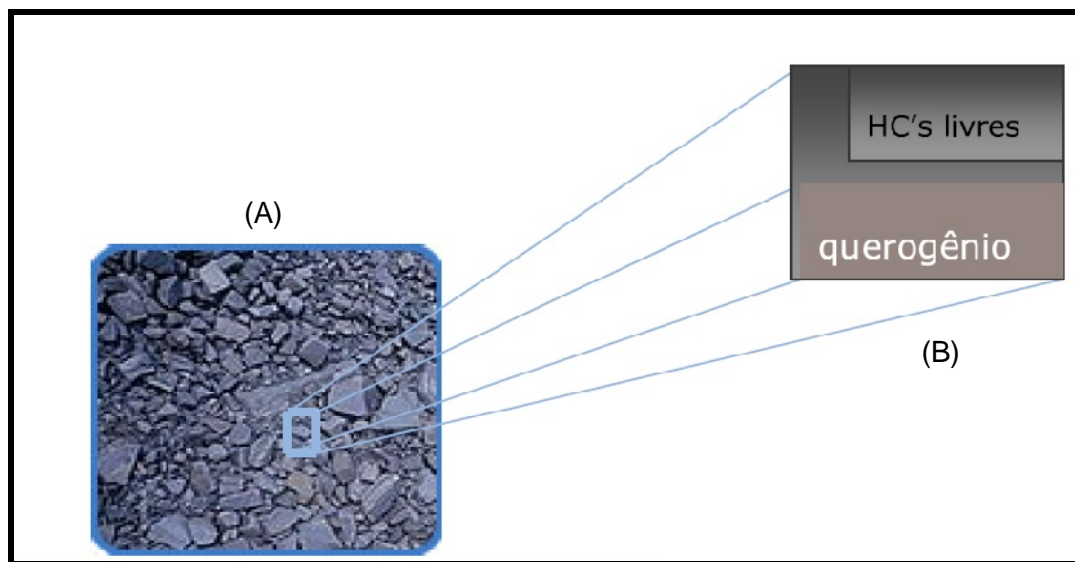


FIGURA 1 – COMPOSIÇÃO DE UMA ROCHA SEDIMENTAR DE XISTO: A) MATRIZ MINERAL/MATÉRIA ORGÂNICA E B) PARTE ORGÂNICA.

Na Unidade de Industrialização do Xisto, Petrosix, são extraídos diariamente, aproximadamente 7800 toneladas de xisto. O xisto desta área de exploração é encontrado, nas minas, em duas camadas: a camada superior de xisto de 6,4 metros de espessura, com teor de óleo de 6,4 % e a camada inferior com espessura de 3,2 metros e teor de óleo de 9,1 %. Entre estas duas camadas existem a camada de rocha carbonatada, chamada de calcário de xisto (FIGURA 2). Atualmente, das 7800 toneladas de xisto processadas por dia, são geradas, diariamente, cerca de 480 t de óleo combustível, 90 t de nafta industrial, 120 t de gás combustível, 75 t de enxofre elementar e 300 m³ de água de xisto (AX) (PETROBRAS, 2013); sendo que deste processo também são gerados subprodutos sólidos nas seguintes quantidades: 6600 t de xisto retornado (XR), 1500 t de finos de xisto (FX) e 8000 t de calcário de xisto (CX) (SHEER *et al.*, 2009).

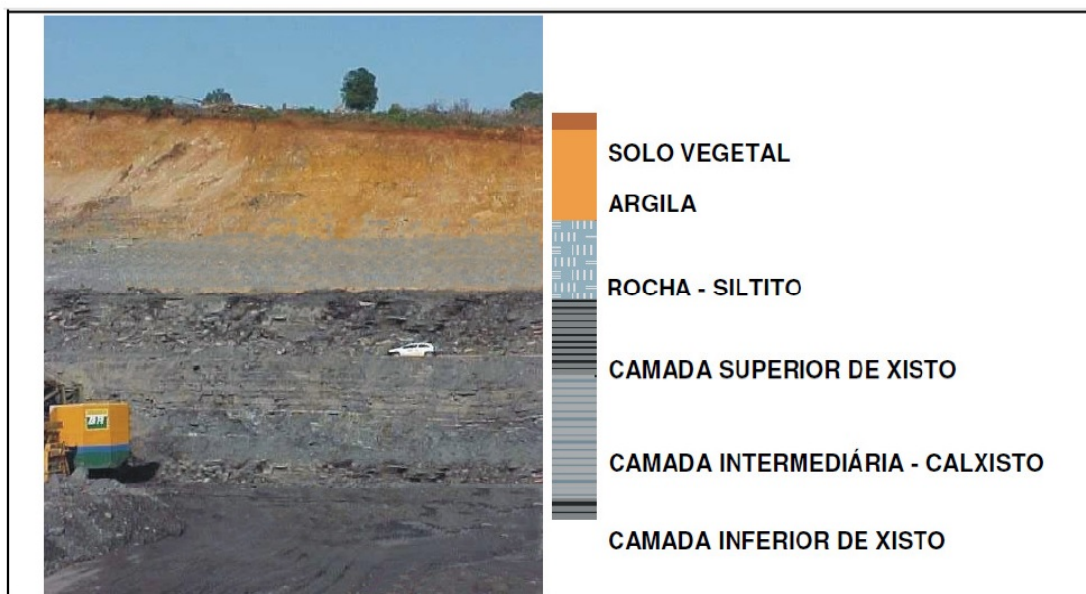


FIGURA 2 – FOTO DA MINA DE XISTO PIROBETUMINOSO EM SÃO MATEUS DO SUL, PARANÁ.

O calxisto (CX) é uma rocha carbonatada, originada de material precipitado por agentes químicos. É encontrado na Bacia Sedimentar do Paraná – Formação de Irati, e se situa, segundo a coluna estratigráfica dessa formação, imediatamente abaixo da primeira camada de xisto (2ª, 3ª e 4ª lentes com espessura na ordem de 15 a 20 cm). Estas lentes não apresentam teor de óleo adequado ao processamento e são consideradas estéreis. O alto poder de carbonatos impede sua utilização na indústria de tijolos, pois o cálcio contido nos carbonatos não reage com a sílica, este subproduto vem sendo atualmente utilizado para corrigir a acidez do solo, (PETROBRAS, 2011).

Os finos de xisto (FX), também obtido após a mineração, são fragmentos da rocha de xisto, menores do que 1,27 cm, originados em dois estágios dentro da extração e do processamento do xisto: a) na mina, devido à fragmentação do minério através do desmonte do xisto com explosivos e manuseio com escavadeiras e b) no tratamento do xisto através de britagem, lavagem e empilhamento do xisto antecedendo a produção do óleo. Esse material não é aproveitado para a produção de óleo, gás e demais derivados devido unicamente a granulometria menor do que a desejada no processo empregado. No caso do Projeto Xisto Agrícola esse material é britado em moinho de martelo, para tamanho de fragmentos menores do que 0,84 mm e é realizado o peneiramento do material adequando sua natureza física à legislação para uso na agricultura.

Este subproduto é utilizado como combustível ou matéria prima de cerâmicas (PETROBRAS, 2011).

O Xisto retornado (XR) é constituído de um complexo orgânico (betume e querogênio) que se decompõem pela ação do calor. Nesse processo, uma parte vaporiza da rocha-mãe na forma de hidrocarboneto gasoso (inclusive o gás hidrogênio) e a outra parte (XR) é o resíduo sólido que ainda contém uma fração da matéria orgânica (carbono residual), que pode ser aproveitado por meio da combustão, pelo alto poder energético, (PETROBRAS, 2006). O XR apresenta estrutura lamelar, com argilominerais aluminossilicatos como principais constituintes (MIOTTO e MACHADO, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2006), além de elevado teor de silício, entre outros elementos minerais essenciais às plantas. Essas características podem viabilizar sua aplicação na agricultura, como condicionador de solo (PEREIRA e VITTI, 2004).

2.2 USO AGRÍCOLA DOS SUBPRODUTOS SÓLIDOS DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO.

O Brasil é um país que se caracteriza por apresentar alta dependência externa por insumos usados na fabricação de fertilizantes. A elevada disponibilidade de subprodutos do processamento do xisto e a composição química desta rocha possibilitou o uso agrônomo destes subprodutos como matérias-primas na formulação de fertilizantes sólidos, líquidos e fitoprotetores (PEREIRA *et al.* 2009), vindo de encontro as necessidades do mercado de fertilizantes, especialmente para uso em sistemas de produção sustentáveis,

Desde 2005, a Embrapa Clima Temperado que desenvolve o Projeto Xisto Agrícola em parceria com a Petrobras e outras instituições de pesquisa, tem caracterizado quimicamente o calcário de xisto (CX), água de xisto (AX), finos de xisto (FX) e xisto retornado (XR), constatando-se a presença de macro e micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas em quantidades consideráveis.

Testes de campo e em casa de vegetação, ao longo dos últimos anos, comprovaram a eficiência agrônoma e a segurança ambiental e alimentar no

uso destes insumos na agricultura em diferentes sistemas de produção e regiões do país (PEREIRA *et al.* 2009).

Cogo *et al.* (2009) caracterizaram por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), amostras de Finos de Xisto, Calcário de Xisto e Xisto Retortado oriundas da formação de Irati – Bacia do Paraná, verificando a presença de íons Fe^{3+} , Mn^{2+} e radicais orgânicos livres em todas as amostras.

Empregando análises por Fluorescência de Raios X (XRF) de amostras de XR de São Mateus do Sul, PR, Nicolini *et al.* (2011) verificaram a presença de quantidades (inferiores a $0,4 \text{ g kg}^{-1}$) dos elementos P, Zr, Sr, Rb, Pb, Ni, Mn, Y, As, Zn, Ba, Cl, Cr e Cu na forma de óxidos.

A atividade agrícola pode se tornar inviável devido aos impactos ambientais negativos e o alto custo gerado pelos fertilizantes sintéticos (STARK e REDENTE, 1990). Nesse sentido, os subprodutos sólidos da industrialização do xisto (XR, CX e FX) por apresentarem baixo teor de metais pesados (XISTO AGRÍCOLA, 2006) e efeito positivo sobre as culturas estudadas, representam a viabilização de métodos alternativos para a fertilização dos solos. No entanto, existem ainda poucos trabalhos sobre esta temática e se faz necessária à intensificação desses estudos. Neste sentido, o entendimento das possíveis mudanças da matéria orgânica do solo (MOS) advindas da adição dos subprodutos sólidos do xisto ao solo é de grande relevância para intensificar o conhecimento sobre o uso eficiente destes materiais, do ponto de vista da eficiência agrônômica e da segurança ambiental.

2.3 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO (MOS)

A matéria orgânica é um componente fundamental na qualidade dos sistemas agrícolas, devido ao fato do seu conteúdo e sua qualidade serem os mais importantes fatores que mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (REEVES, 1997).

Existem várias definições para a matéria orgânica do solo (MOS). De acordo com a Encyclopedia of Soil Science (2006), a definição para a mesma consiste em todos os derivados de materiais vegetais e animais na forma viva ou

nos vários estágios de decomposição, incorporados ao solo ou dispostos sobre sua superfície, mas exclui-se a parte aérea das plantas. Segundo Dick *et. al.* (2009), o conceito de matéria orgânica do solo, por ainda não estar consensualmente definido é um tema de discussão na comunidade científica, pois autores ou grupos de pesquisas demonstraram entendimentos distintos do que seja a MOS. De acordo com Abbruzzini (2011) a matéria orgânica do solo apresenta-se como um sistema complexo de substâncias, no qual a dinâmica é governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos.

A matéria orgânica desempenha diversas funções no solo, tais como condicionador do solo, fonte de nutrientes, substrato para a atividade microbiana, tampão de pH, retentor de xenobióticos e íons em níveis tóxicos, e maior determinante da sustentabilidade da atividade agrícola (SCHNITZER, 1982).

Em solos minerais, a MOS representa aproximadamente 5 % dos componentes sólidos (SILVA *et al.*, 2008), porém ela é responsável por cerca de 70-80 % da capacidade de troca de cátions (CTC) em solos tropicais. A quantidade elevada de cargas negativas dos grupos carboxílicos e fenólicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos aumentam a CTC (MALAVOLTA, 1967).

A possibilidade de adsorção de moléculas orgânicas em solos ricos em argila ou silte é maior, o que favorece sua polimerização e transformação em compostos húmicos de elevado peso molecular (ANDREUX e BECERRA, 1975). Silva *et al.* (1997) observou relações carbono/nitrogênio (C/N) na matéria orgânica associada à fração argila com valores muito próximos àqueles do húmus, indicando maior polimerização nessa fração textural do solo, quando comparada com a fração areia. Um detalhe interessante é que os solos após desmatamento apresentam baixo teor de argila e tendem a perder mais rapidamente a matéria orgânica do solo por oxidação.

A MOS pode ser dividida em dois grupos principais: as substâncias não húmicas e as substâncias húmicas (SH). O primeiro grupo representa cerca de 10 a 20% da MO total. São constituídas de moléculas de baixa massa molar e de características químicas bem definidas, tais como carboidratos, proteínas, aminoácidos, gorduras, resinas, pigmentos, ácidos graxos e ácidos orgânicos. O segundo grupo é classificado como sendo o principal componente da MO (80-90 %) e está onipresente nos diferentes ambientes (KONOVA, 1966; SCHNITZER e

KHAN, 1972). As SH desempenham importante papel no fornecimento de nutrientes às culturas; na retenção de cátions; na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes; na estabilidade de agregados, a qual interfere na infiltração, retenção de água e aeração do solo; e por influenciarem na atividade e biomassa microbiana. Assim, as frações húmicas constituem-se em componente fundamental da capacidade produtiva dos solos (BAYER; MIELNICZUCK, 1999).

2.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (SH)

As substâncias húmicas (SH) originam-se da degradação de resíduos vegetais e animais e da atividade sintética de microorganismos (SCHNITZER e KHAN, 1972; STEVENSON, 1994). Apresentam coloração escura (marrom ou preta), estrutura complexa com propriedades ainda não definidas, caráter hidrofílico e alta estabilidade, se comparadas com as substâncias não húmicas (KONOVA, 1966; SCHNITZER e KHAN, 1972).

As substâncias húmicas podem ser separadas quimicamente segundo a sua solubilidade e reatividade, o que de certo modo, depende do tamanho de suas moléculas (TABELA 1). São classificadas em ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU). O AF é a fração solúvel a qualquer faixa de pH (CANELLAS *et al.*, 2001). A fração AH é solúvel apenas em meio alcalino (BARRIQUELO, 2005; DICK; MARTINAZZO, 2006), mas insolúvel em meios fortemente ácidos em decorrência da protonação de seus grupos funcionais que ocasionam o colapso da estrutura e conseqüente precipitação de suas macromoléculas (CANELLAS *et al.*, 2000). A fração de HU é composta por estruturas mais hidrofóbicas e, portanto, insolúveis em meio aquoso, sendo composta também por compostos intimamente ligados à fase sólida mineral, que não são extraídos com solução de NaOH (DICK *et al.*, 2003).

TABELA 1 – ALGUMAS PROPRIEDADES QUÍMICAS IMPORTANTES DAS DIFERENTES FRAÇÕES DAS SH.

PROPRIEDADES	ÁCIDO FÚLVICO	ÁCIDO HÚMICO	HUMINA
Peso molecular (D)	640 – 5000	10000 – 100000	>100000
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	~1400	~500	<500

FONTE: adaptado de BENITES *et al.* (2003)

Mangrich (2001) ressalta que o conhecimento das estruturas químicas das substâncias húmicas é essencial para entender a sustentabilidade dos diferentes sistemas agrícolas, o ciclo global do carbono e a lixiviação de espécies químicas, que causam poluição das águas e empobrecimento do solo.

Cunha *et al.* (2001) destacaram a importância do conhecimento das frações húmicas, pois demonstram boa sensibilidade às perturbações causadas pelos sistemas de uso das terras. Nesta ótica, analisar a distribuição destas frações em áreas de encostas é importante para buscar a sustentabilidade destes ambientes, já que as substâncias húmicas constituem quase a totalidade da MOS e desempenham papel importante na reatividade química do solo (STEVENSON, 1994).

De acordo com Jones e Bryan (1998), são macromoléculas que tem uma aparência escura, estruturalmente complexas, ácidas e geralmente heterogêneas. São constituídas de carbono, oxigênio, pequenas quantidades de nitrogênio e ocasionalmente fósforo e enxofre.

A caracterização estrutural das SH tem sido objeto de estudos de inúmeros pesquisadores. Ainda hoje não existe um modelo estrutural para as substâncias húmicas que explique totalmente a composição química, a estrutura, a forma e o tamanho, sendo que os modelos existentes geram controvérsia e discussões (KONOVA, 1966; SCHNITZER, 1978, SCHULTEN e SCHNITZER, 1993; GIOVANELA, 2003). Essa variedade de definições é consequência da natureza complexa das SH e principalmente devido ao fato dessas substâncias não constituírem uma classe definida de compostos, mas um grupo dinâmico de compostos heterogêneos que mudam constantemente com o tempo e conjuntura ambiental.

As SHs são compostas por uma combinação de diferentes compostos como: aminoácidos, carboidratos, lipídios, monoaromáticos, poliaromáticos, fenóis, polifenóis, ácidos benzenocarboxílicos, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos graxos e alcanos, (KONOVA, 1966; SCHNITZER, 1978). Deste modo, obtêm-se estruturas tridimensionais diversas, de características químicas distintas, dependendo do seu grau de humificação. As estruturas apresentadas na literatura (FIGURAS 3 e 4) são consideradas apenas como tentativas para a obtenção da estrutura das SH (RASHID, 1985).

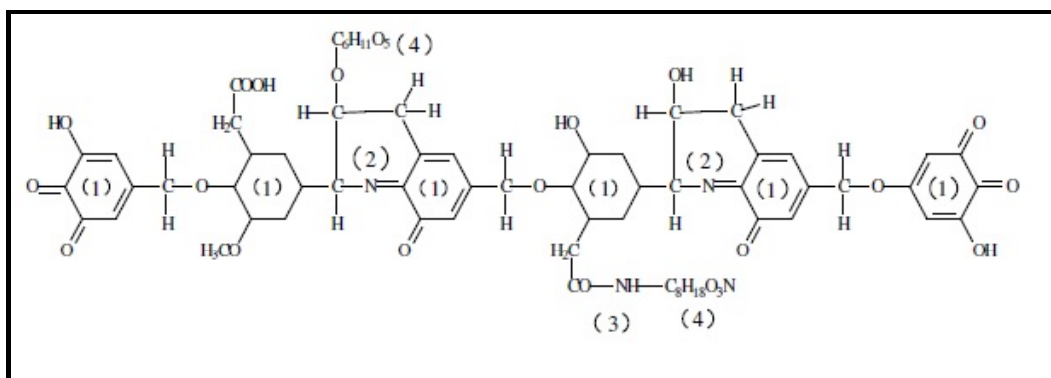


FIGURA 3 – ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE AH PROPOSTA POR KONOVA (1966): 1) ANEL AROMÁTICO DERIVADO DE DI E TRI-HIDROXIFENOL; 2) NITROGÊNIO EM FORMAS CÍCLICAS; 3) RESÍDUOS DE AMINOÁCIDOS; 4) RESÍDUOS DE CARBOIDRATOS.

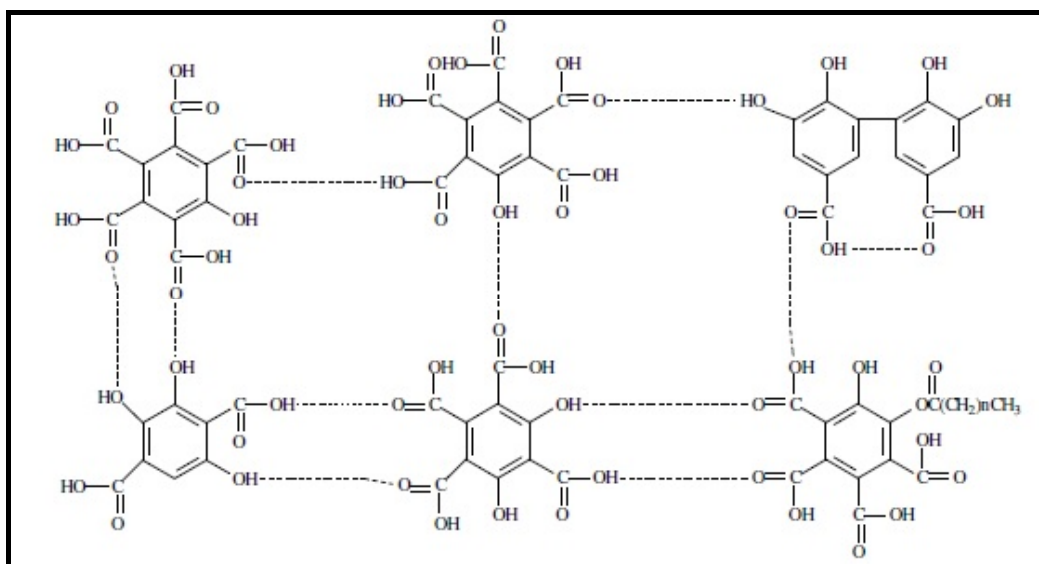


FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DE AH PRPOSTA POR SCHNITZER (1978).

Baseados em uma variedade de técnicas e análises, Schulten e Schnitzer (1993) propuseram uma estrutura para o ácido húmico, incorporando várias porções alifáticas (FIGURA 5).

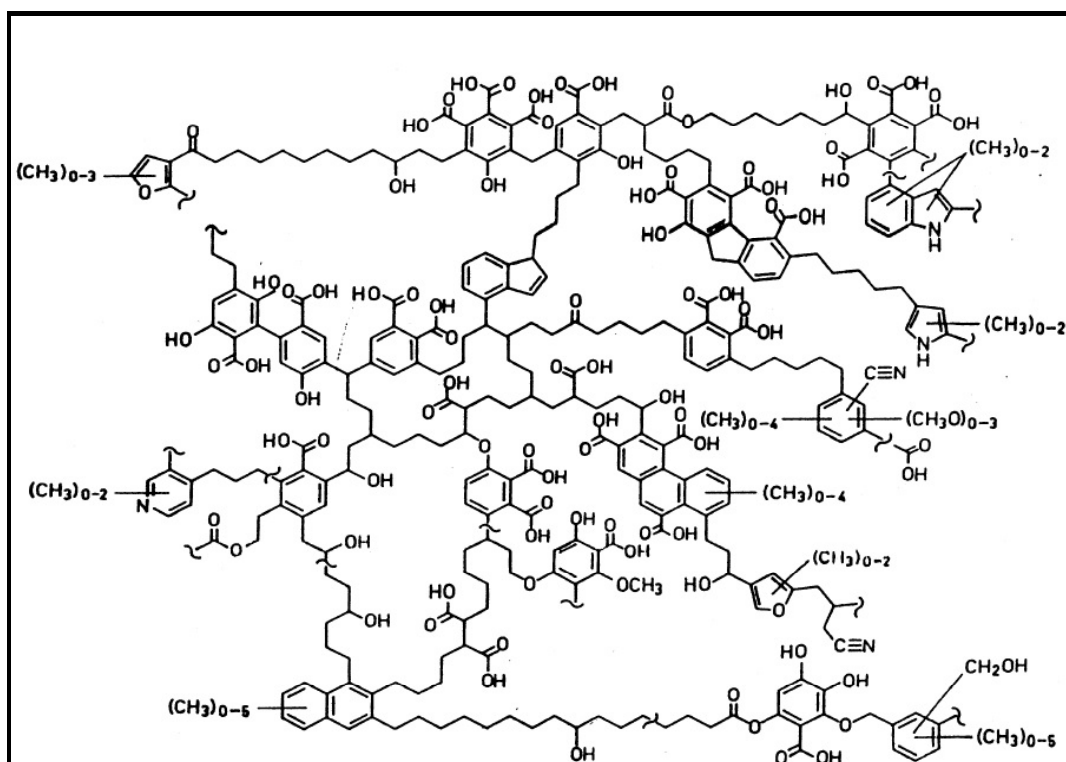


FIGURA 5 – ESTRUTURA PRPOSTA POR SCHULTEN E SCHNITZER (1993) PARA O AH.

Este modelo proposto por Schulten e Schnitzer (1993) apresenta longas cadeias alifáticas, grupos OH de fenólicos livres e ligados e estruturas de quinona, O oxigênio está presente na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, carbonilas, éster, éter. A composição elementar da estrutura do ácido húmico é $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$.

Atualmente dois modelos tentam explicar as substâncias húmicas, sendo eles: i) Macromolecular- neste modelo as variações conformacionais das SH são similares àquelas observadas nas macromoléculas biológicas (FIGURA 6a) como, proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e ligninas, e dependem da concentração das moléculas húmicas, do pH, e da concentração iônica (CHEN e SCHNITZER, 1976). Além destas características, Schulten e Schnitzer (1997) propõe a existência de vazios hidrofóbicos na molécula (FIGURA 6b). ii) Supramolecular - neste modelo (FIGURA 7) é proposto que as substâncias húmicas em solução formem grandes agregados húmicos que são estabilizados por ligações fracas, tais como, ligações de hidrogênio e/ou interações hidrofóbicas (CONTE, 1999). Esse modelo deu origem à teoria supramolecular (PICOLLO, 2001 e 2002), na qual substâncias húmicas são formadas por moléculas

pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o grande tamanho molecular aparente das substâncias húmicas. O modelo supramolecular foi reforçado pelos resultados obtidos por Simpson (2002a) e Simpson *et al.*, (2002b). Eles demonstraram que as SH extraídas de solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de baixa massa molecular.

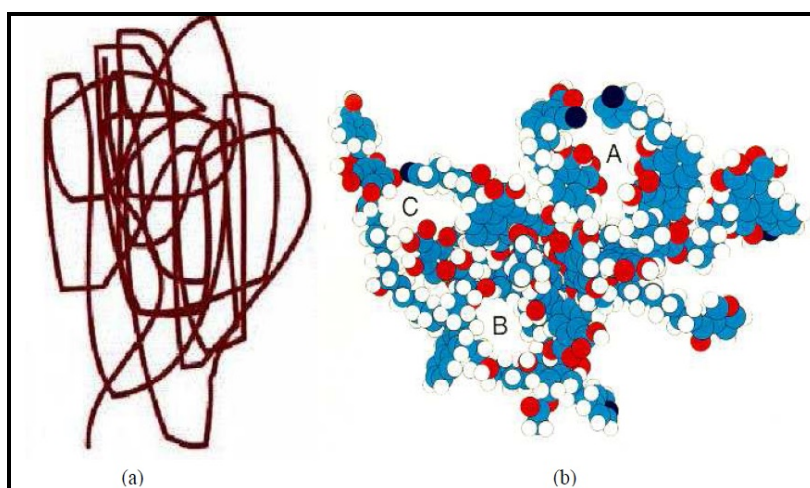


FIGURA 6 – MODELOS CONCENTUAIS PRPOSTOS PELA TEORIA MACROMOLECULAR: (A) MOLÉCULAS DAS SH ALEATORIAMENTE ENOVELADAS (SWIF, 1989) E (b) AH PROPOSTO POR SCHULTEN E SCHNITZER (1997), ONDE C= AZUL; O= VERMELHO; N= PRETO E H= BRANCO. AS LETRAS A, B E C INDICAM OS ESPAÇOS VAZIOS PRESENTES NAS SH CAPAZES DE INTERAGIR COM OUTROS COMPOSTOS.

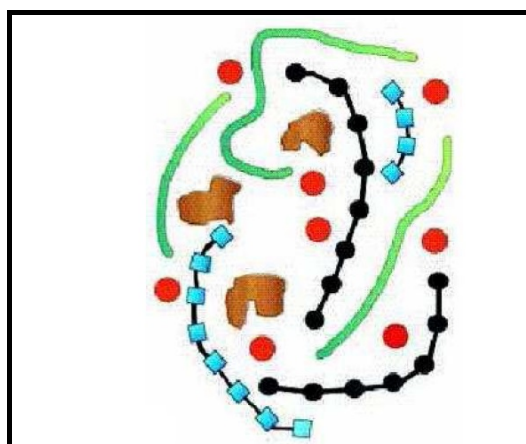


FIGURA 7 – MODELO ESTRUTURAL DAS SH PROPOSTO POR SIMPSON *et al.* (2002). AS UNIDADES VERMELHAS REPRESENTAM OS CÁTIOS METÁLICOS, AS UNIDADES PRETAS OS POLISSACARÍDEOS, AS UNIDADES AZUIS OS POLIPEPTÍDEOS, AS UNIDADES VERDES AS CADEIAS ALIFÁTICAS E AS UNIDADES MARRONS OS FRAGMENTOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DA LIGNINA.

2.5 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

A caracterização das substâncias húmicas por meio de técnicas espectroscópicas têm gerado importantes resultados que auxiliam na avaliação da qualidade do solo em diferentes sistemas de manejo, sob condições temperadas e tropicais (BUDZIAK *et al.*, 2004).

Um grande número de técnicas tem sido usado na identificação de componentes das substâncias húmicas, tais como: Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} (RMN C^{13}), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta (UV), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Difração de Raios-X (DRX), dentre outras.

2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica que utiliza quantidade mínima de amostra, exige pouca preparação da mesma e apresenta rapidez analítica na obtenção de resultados, permitindo a conseqüente redução dos tempos de espera, além da possibilidade de realização de medições *in-situ* (CHRISTIAN, 1994). É uma técnica capaz de apresentar espectros muito mais definidos do que o sistema convencional, pois utiliza um sistema multicanal, que obtém vários espectros do material, sendo estes gravados e cuja média é fornecida rapidamente (PIGATIN, 2011). São empregados níveis de energia situados entre a região do visível e a de micro-ondas, isto permite distinguir as vibrações moleculares de diversos grupos funcionais e estruturas. A região de maior interesse para a espectroscopia é de 4000 a 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

Esta técnica é muito utilizada para a pesquisa de SH e, tem fornecido entendimento sobre a sua reatividade e o seu arranjo estrutural dos grupos funcionais. Além disso, pode indicar a presença de substâncias inorgânicas (íons

metálicos, argila). A interpretação exata dos espectros nem sempre é possível devido a sua alta complexidade (STEVENSON, 1994).

Vergnoux *et al.*, (2011), analisaram por FTIR substâncias húmicas de solos submetidos ao fogo. Sobre o impacto qualitativo, os resultados mostraram uma diminuição significativa de grupos alquila, hidroxila e carboidratos para os ácidos húmicos e para os ácidos fúlvicos, observaram somente diminuição de grupos alquila e ácidos carboxílicos.

Santos (2009) analisou por FTIR os AH extraídos de solos de área de mata nativa comparando com AH extraídos de área recuperada após a mineração de xisto. O estudo mostrou que os AH da área recuperada após a mineração de xisto são razoavelmente humificados e apresentam bom conteúdo aromático, quando comparados com os AH de área nativa.

Gonçalves (2008a) e Gonçalves *et. al.* (2008b) identificaram através de FTIR bandas características de vibração de vários minerais presentes em amostras de Latossolos (sem fracionamento) dentre eles gibsitita, caulinita, vermiculita, goetita, quartzo, hematita, entre outros.

Através dos resultados obtidos com a técnica de FTIR, também é possível estabelecer o índice de aromaticidade (IA), para a MOS que é a razão entre a intensidade do pico em 1630 cm^{-1} , associado aos grupos aromáticos, e a intensidade do pico em 2920 cm^{-1} , associado aos grupos alifáticos, informando o grau de condensação/saturação da MOS (CHEFTEZ *et al.*, 1996).

Avaliando o impacto do florestamento com *Pinus Taeda* nos atributos químicos e na composição da matéria orgânica (MOS) de Neossolos, Dick *et al.* (2011) encontraram maior IA para amostra de pastagem nativa em camadas de 0 – 5 cm, indicando maior caráter alifático da MOS sob a amostra de Pinus. Por outro lado, nas camadas mais profundas do que 5 cm, os maiores valores de IA foram encontrados nas amostras de Pinus, indicando enriquecimento da aromaticidade no subsolo, em comparação com a pastagem nativa.

2.5.2 Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS)

Na análise da amostra por reflectância difusa (estado sólido) há contribuição da policondensação aromática em moléculas isoladas. A partir dos

dados de DRUV-VIS pode-se obter a proporção entre cadeias alifáticas e aromáticas nas substâncias húmicas que é calculada pela razão E_4/E_6 (razão entre os valores de $\log 1/R$ (R =reflectância) em 465 e 665 nm), para avaliar o grau de conjugação e/ou condensação dos anéis aromáticos das substâncias húmicas. O decréscimo da razão E_4/E_6 está diretamente relacionado com maior peso molecular, com alto grau de condensação dos carbonos aromáticos e maior grau de humificação da matéria orgânica do solo (PICCOLO *et al.*, 1992; STEVENSON *et al.*, 1994; HEVIA *et al.*, 2003; SAAB e MARTIN-NETO, 2007). A aromaticidade é um importante indicador da origem e estabilidade química dos materiais húmicos dos solos (SCHNITZER *et al.*, 1991). SAAB e MARTIN-NETO, (2007), encontraram para AH extraídos de gleissolos valores altos da razão E_4/E_6 e coerentes com baixos resíduos aromáticos.

Esta técnica é muito útil na previsão rápida de propriedades para descrever a variabilidade de solos utilizados em agricultura, classificação de solos e, monitoramento ambiental (SANCHES *et al.*, 2007).

Olendzki *et al.* (2006) observaram diferenças entre os espectros obtidos em solução e os espectros obtidos em pó, e os valores da razão E_4/E_6 encontrados para os espectros obtidos no estado sólido foram mais baixos. No estado sólido, além da contribuição da policondensação aromática em moléculas isoladas, também há contribuição dessas moléculas juntamente empacotadas. Guimarães (2006) encontrou valores relativamente baixos da razão E_4/E_6 para AH extraídos de Latossolos tropicais (1,36 a 1,66). Estes valores sugerem constituição aromática mais condensada e, em consequência, mais resistente à degradação. Valores baixos da razão E_4/E_6 podem ser típicos de latossolos tropicais ou, ainda, devido à ação intermolecular própria do estado sólido.

Contudo, têm sido observados resultados contraditórios e limitações neste procedimento simples, sugerindo o devido cuidado com sua utilização (COLNAGO *et al.*, 1997). Os valores determinados através da razão E_4/E_6 devem ser utilizados e correlacionados com o devido cuidado com outros parâmetros espectroscópicos mais precisos, como o nível de radicais livres do tipo semiquinona por EPR.

A aplicação dessa técnica em solução pode causar mudança no comprimento de onda e na absortividade devido à ionização ou protonação de grupos hidroxílicos e carboxílicos. Também a ionização ou a protonação podem

causar mudanças na estrutura macromolecular, resultando em maior ou menor exposição ao solvente (HAYES *et al.*, 1978). Em razão do exposto acima, neste trabalho estudou-se a espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa (no estado sólido).

Essa relação tem sido utilizada para caracterizar as SH em vários tipos de ambientes (SANCHES *et al.* 2007). Os valores da relação em solos naturalmente férteis, de clima temperado, são menores do que 5 para AH e entre 6 e 8,5 para AF (STEVENSON, 1994). Dobbss *et al.* (2008) encontraram para Ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) obtidos no horizonte superficial de sete Latossolos de diferentes regiões do Brasil, valores elevados da relação E_4/E_6 , variando numa faixa ampla, com valor médio de 6,5 para AH e 10,5 para os AF. Entretanto, a aplicação deste parâmetro tem sido usada para amostras em solução.

2.5.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O princípio físico básico da espectroscopia de EPR é a absorção de energia pelos elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon, que se dá pela interação com a radiação eletromagnética quando se encontra sujeitos a aplicação de um campo magnético externo (GOODMAN e HALL, 1994).

Por EPR avalia-se o grau de humificação das SH através da quantificação de radicais livres do tipo semiquinonas (SENESI, 1990; MARTIN-NETO *et al.*, 1994; SAAB e MARTIN-NETO, 2003). Essa técnica pode fornecer informações estruturais, sem artefatos ou condições experimentais restritivas, sobre a complexação dos íons metálicos paramagnéticos (Fe, Cu, Mn, Cr e outros) com as SH (MARTIN-NETO *et al.*, 1994). Além da quantificação e identificação de radical livre orgânico, a espectroscopia de EPR pode fornecer outros parâmetros espectroscópicos como o fator g, largura da linha e saturação de potência do sinal do radical livre que podem dar informações detalhadas sobre as SH (SAAB e MARTIN-NETO, 2004).

Os processos de transformação da matéria orgânica no ambiente são conectados com várias reações envolvendo radicais livres que podem ser detectados nas SH pelo EPR com um sinal estreito e intenso com g entre 2,0030 e 2,0043. Em 1972, Riffaldi e Schnitzer afirmaram que os radicais livres do tipo semiquinona eram formados a partir da dehidrogenação oxidativa de compostos fenólicos (remoção de H dos grupos OH dos fenóis), e, portanto, quanto maior concentração de fenóis no material de origem, maior a concentração de spins nos AH formados a partir deles (FIGURA 8).

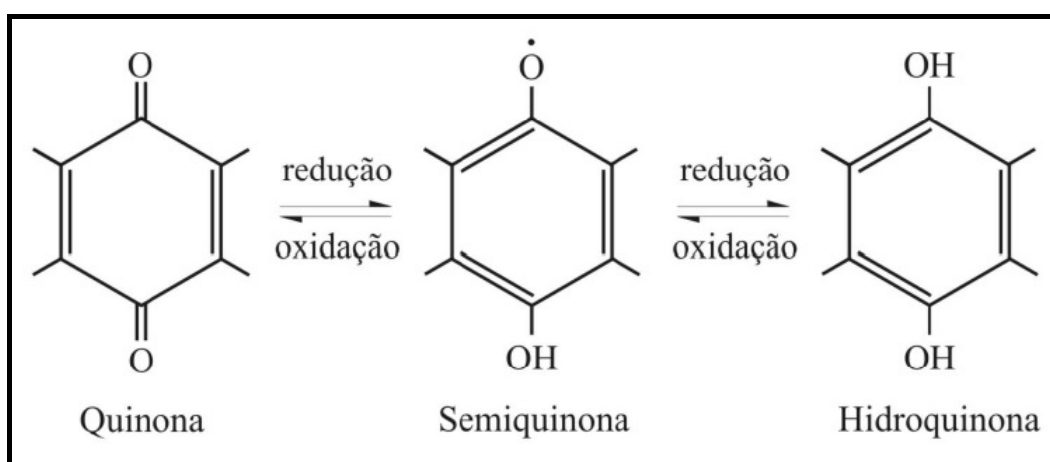


FIGURA 8 – ESQUEMA DA ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE DO TIPO SEMIQUINONA (SENESI e SCHNITZER, 1977).

Analisando amostras de MOS de área de floresta nativa e de solos de área recuperada após mineração de xisto, Santos *et al.* (2013), observaram pela técnica de EPR, estruturas orgânicas hidrofílicas que se correlacionaram negativamente com o sinal do radical livre orgânico (RLO) associado a átomos de oxigênio ($g = 2,0042$). As estruturas hidrofóbicas aromáticas se correlacionaram positivamente com o sinal de EPR do RLO associado a átomos de carbono ($g = 2,0022$).

Maia *et al.* (2012) analisaram por EPR frações húmicas durante a compostagem de serragem e lodo de fábrica de papel. Os autores mostraram que a fração HU apresentou a maior concentração de radicais livres orgânicos e as menores intensidades de Fe^{3+} durante o processo de compostagem.

Melo e Schaefer (2009) analisaram AH extraídos de horizontes superficiais e concluíram que maiores concentrações de radicais livres no Chernossolo e no Nitossolo corroboram com a maior taxa de humificação e vêm fundamentar o

efeito das práticas de cultivo e da fertilidade do solo na qualidade da matéria orgânica, contribuindo para entender as complexas interações físico-químicas que ocorrem com a matéria orgânica de acordo com o ambiente em que se encontra.

2.5.4 Espectroscopia de Fluorescência Molecular (EFM).

A fluorescência é um fenômeno luminescente no qual as espécies atômicas ou moleculares são excitadas por radiações eletromagnéticas nas regiões do UV ou do visível e, quando retornam ao estado fundamental, fornecem um espectro de radiações que são emitidas em comprimentos de onda superiores ao fixado para a excitação.

A espectrofluorimetria é uma técnica analítica consagrada, que permite a realização de determinações com grande sensibilidade e seletividade, embora a sua aplicação seja limitada a espécies que apresentem o fenômeno da fluorescência molecular (ou que possa ser convertida a moléculas fluorescentes, estratégia conhecida como derivatização). Essa técnica analítica tem sido muito usada como ferramenta quantitativa em diversas áreas, tais como, química, medicina, meio ambiente e ciência do solo (LAKOWICZ, 2002).

Os espectros de fluorescência podem ser obtidos em três modos: emissão, excitação e excitação com varredura sincronizada. Os espectros de emissão em geral, são obtidos medindo a intensidade de radiação emitida em função do comprimento de onda, mantendo-se fixo o comprimento de onda de excitação. Já os espectros de excitação são obtidos pela medida da intensidade em função do comprimento de onda, mantendo-se fixo o comprimento de onda de emissão. Os espectros de excitação com varredura sincronizada são obtidos medindo a intensidade de fluorescência durante uma varredura simultânea de ambos os comprimentos de onda (excitação e emissão), e mantendo-se constante entre eles, uma diferença de comprimento de onda otimizada $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$.

A espectroscopia de fluorescência vem sendo utilizada com sucesso para estabelecer grau de humificação das SH, determinado pelo incremento de estruturas conjugadas com ressonância de elétrons, tais como, anéis aromáticos e radicais livres do tipo semiquinonas (MARTIN-NETO *et al.*, 1998; MILORI *et al.*,

2002). Grupos doadores de elétrons substitutos de compostos aromáticos, como carbonilas, hidroxilas, grupos amino, aumentam a intensidade de emissão de fluorescência para comprimentos de onda maiores (SENESI *et al.*, 1991).

Quando as SHs são fracionadas, de acordo com sua massa molecular, diferenças na absorbância e fluorescência são observadas. As frações de menor massa molecular apresentam maior intensidade de fluorescência (IF) e menor absorbância que as frações de maior massa molecular. Uma possível explicação para este fenômeno é o fechamento da posição das subunidades hidrofóbicas, dentro da estrutura supramolecular, mascaradas pelos grupos hidrofílicos. Quando a amostra apresenta fluorescência com baixa intensidade em comprimento de onda mais longo, normalmente refere-se aos ácidos húmicos (MIANO *et al.*, 1988; SENESI *et al.*, 1991).

Azevedo *et al.* (2006) avaliaram por espectroscopia de fluorescência substâncias húmicas extraídas de águas, solos e sedimentos. Os autores não observaram variações significativas nas intensidades de fluorescência emitida ou do deslocamento de pico de máxima emissão, com a variação do pH para os compostos húmicos estudados.

Chen *et al.* (2003) estudaram as subfrações da matéria orgânica natural (MON) dissolvida e do ácido húmico extraído do solo, e as seguintes observações foram relatadas: o AH apresentou um comprimento de onda máximo de emissão acima de 450 nm e as frações da MON rica em carboidratos (MON-CH) e em polifenóis (MON-PP) apresentam emissão entre 435 e 450 nm. A baixa intensidade de fluorescência do AH indica a presença de anéis aromáticos condensados e estruturas insaturadas, com alto grau de conjugação. Para a MON-CH e MON-PP, a intensidade máxima em menor comprimento de onda é associada ao baixo conteúdo aromático e menor massa molecular. Já Rivero *et al.* (1988) consideram que o deslocamento da intensidade máxima de fluorescência, para comprimentos de onda mais longos, é atribuído aos substituintes nos anéis aromáticos.

2.5.5 Difractometria de Raios X (XRD)

A difração de raios X fornece informações mais detalhadas com relação aos minerais presentes na amostra e tem a vantagem de ser um método não-destrutivo de análise (GUIMARÃES, 2006).

Quando um raio X monocromático chega a um plano cristalino, os raios são refletidos por átomos do cristal para regiões distintas, conforme os vários planos de átomos presentes. Este fenômeno é descrito pela Lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

onde d é o espaço entre os planos atômicos ou distância inter-reticular do cristal, λ é o comprimento de onda dos raios-X, θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano atômico, e n a ordem de difração.

A técnica de difração em pó é usada para identificar amostras de substâncias sólidas, comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados. Assim a técnica é útil na identificação de minerais ou macromoléculas orgânicas e elucidação de suas estruturas (ATKINS, 1999).

Brighenti *et al.*, (2010), utilizaram a técnica de XRD para caracterizar a natureza dos compostos húmicos dos solos e o produto de suas interações com metais. Os difratogramas apresentaram diferenças marcantes de cristalinidades, indicando uma reorganização estrutural nas amostras estudadas.

Schinitzer *et al.*, (1991) empregaram a técnica de XRD com sucesso para diferenciar componentes alifáticos e aromáticos em SH. Os AH de horizontes orgânicos são derivados principalmente de AH mais jovens a partir da entrada de vegetação do que AH de horizonte mineral. AH de horizonte mineral mais profundo no solo contém maior fração de domínios condensados do que AH de horizonte orgânico. Isso está em consonância com a diagênese da MO na formação de estruturas mais condensadas de anéis aromáticos. (XING *et al.*, 1999, NAIDJA *et al.*, 2002).

2.6 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes. A decisão sobre quais variáveis são importantes é feita, geralmente, com base na intuição química ou na experiência, ou seja, baseado em critérios que são mais subjetivos que objetivos. A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, pode ser conseguida através da análise de componentes principais (PCA ou ACP). Também é possível construir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis, e representando-os de maneira bidimensional através de um dendrograma por análise hierárquica de agrupamentos (HCA ou AHC). A análise de componentes principais e de agrupamento hierárquico são técnicas de estatística multivariada complementar que têm grande aceitação na análise de dados químicos (NETO e MOITA, 1997). Além disso, uma vez que estes métodos não necessitam de informação prévia, nenhuma informação explícita do solo é utilizada. Esta última faceta pode às vezes ser uma vantagem, como por exemplo, para estudos da qualidade dos solos.

Um dos principais interesses na análise do solo é a avaliação integrada das propriedades do solo, que podem ser indicadores de qualidade do mesmo. Métodos não supervisionados de estatística multivariada são ferramentas poderosas para esta avaliação e podem ajudar pesquisadores no entendimento de todos os aspectos da qualidade do solo; em particular, o desenvolvimento de melhores indicadores de tendências nas mudanças que resultam de diferentes sistemas de gestão ou antropogênicas (SENA *et al.*, 2002). Nenhuma propriedade isolada pode fornecer uma visão ampla da qualidade de um solo específico.

Apesar de seu potencial como um estudo exploratório, as aplicações de PCA encontradas na literatura em ciência do solo foram escassas até o início dos anos noventa. A partir daí nota-se um aumento significativo de suas aplicações, levando os pesquisadores da área de solos a uma grande elevação na sua capacidade de extrair informações dos dados (SENA *et al.*, 2000). Técnicas de avaliação quimiométrica em ciência do solo foram utilizadas pela primeira vez por Bracewell e Robertson, (1984) na análise da composição da matéria orgânica de diferentes tipos de solo de horizontes A. Schulten *et al.*, (1988) discriminaram

perfil de solo por reconhecimento de padrões. O uso de PCA e métodos relacionados, tais como, análise fatorial (FA) tornou possível a resolução de vários problemas, como por exemplo, a determinação de gestão de propriedades discriminantes em solos semiárido (QUIRONGA *et al.*, 1998), identificação de fontes poluentes de solo (CARLOSENA *et al.*, 1998), avaliação de impactos na qualidade dos solos de lavoura (WANDER e BOLLERO, 1999). Piñeiro *et al.*, (2006) utilizaram a PCA para distinguir a origem (marinha ou terrestre) de sedimentos marinhos do estuário Ría de Arousa. Elliotta *et al.*, (2007) investigaram solos em diferentes estágios de recuperação da degradação de mineração a céu aberto e de solos preservados para avaliar o uso de abordagens quimiométricas e diferenciar seus espectros FTIR.

Santos *et al.*, (2010) utilizaram Análise de Componentes Principais para avaliar os dados obtidos através de métodos químicos e espectroscópicos sobre as mudanças no processo de humificação da matéria orgânica do solo (MOS) a partir de dois solos tropicais após a aplicação de lodo de esgoto. Os resultados mostram que a caracterização de AH extraídos dos solos com e sem aplicação de lodo de esgoto por 7 consecutivos anos, utilizando vários métodos, fornece informações importantes sobre mudanças no grau de humificação da MOS. Os resultados obtidos através da análise estatística (PCA) confirmaram as diferenças significativas que existem entre MO do solo argiloso e solo arenoso.

Mostert *et al.*, (2010) publicaram uma revisão da aplicação de técnicas quimiométricas (por exemplo, Análise de componentes principais, (PCA), Análise Linear Discriminante (LDA) e Análise de cluster (CA) para a investigação de solos contaminados por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e metais.

Serudo *et al.*, (2007), estudaram através de métodos quimiométricos (PCA e planejamento fatorial) a capacidade de redução das SH, e concluíram que as SH extraídas de regiões inundáveis do Rio Negro apresentam maior capacidade em reter Hg (II), enquanto outras regiões mostraram maior capacidade de reduzir Hg (II), indicando que SH extraídas de diferentes tipos de regiões contribuem de diferentes maneiras para o ciclo biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro.

Cunha *et al.*, (2007) estudaram a natureza físico-química e as características espectroscópicas de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico, submetidos ao uso agrícola, de diversas regiões da Amazônia brasileira

e utilizaram a técnica da análise multivariada. As informações obtidas com o uso da análise quimiométrica deram suporte e concordaram com todas as avaliações feitas anteriormente sobre os dados químicos e espectroscópicos, demonstrando grande potencial dessa ferramenta estatística no estudo da química ambiental.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Verificar possíveis alterações da matéria orgânica em solos condicionados com subprodutos sólidos da industrialização do xisto e em substâncias húmicas extraídas dos mesmos, através de análises químicas, espectroscópicas e quimiométricas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Comparar as amostras de solos testemunhas e de solos condicionados com subprodutos do xisto através de estudo dos AH, AF e HU obtidos por extrações sequenciais, baseadas em diferenças de solubilidade dos extratores.

Caracterizar as amostras de solos, AF, AH e HU através de métodos espectroscópicos: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta (UV), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Espectroscopia de Fluorescência Molecular.

Avaliar os dados obtidos do ponto de vista das possíveis mudanças no processo de humificação do solo após aplicações de subprodutos do xisto via métodos quimiométricos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

As doze amostras de solos condicionadas com subprodutos do xisto utilizadas neste estudo foram coletadas em camada de 0 - 20 cm em diferentes locais do Brasil, cujas procedências e descrições encontram-se na TABELA 2. O experimento foi conduzido em vasos, sob condições de casa de vegetação na Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, em 2010. A cultura utilizada foi a de trigo. Os tratamentos experimentais foram realizados em duas condições de adubação nos vasos, sendo que o tratamento 1 foi feito em simplicata e o tratamento 2 foi feito em duplicata:

- Tratamento 1 (T1): Aplicação de 0 mg kg^{-1} de Superfosfato Triplo (SFT) + 0 mg kg^{-1} da matriz fertilizante (amostra testemunha);
- Tratamento 2 (T2): Aplicação de 30 mg kg^{-1} de Superfosfato Triplo (SFT) + $62,5 \text{ mg kg}^{-1}$ da matriz fertilizante.

Matriz Fertilizante = composta por mistura de Xisto Retornado, Finos de Xisto, Calcário de Xisto e de Enxofre elementar.

Após o período de três meses as amostras foram colocadas para secar ao ar. A seguir foram moídas, passadas por peneiras de 2 mm, homogeneizadas, devidamente acondicionadas, rotuladas e transportadas até LABPAM/DQ/UFPR para posteriores extrações e análises.

TABELA 2- DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLOS.

SIGLA	TRATAMENTO	REGIÃO DE COLETA DOS SOLOS	CLASSIFICAÇÃO DO SOLO
PN	T1	Paraíso Norte/RS	Latossolo Vermelho Distrófico
PN	T2A	Paraíso Norte/RS	Latossolo Vermelho Distrófico
PN	T2B	Paraíso Norte/RS	Latossolo Vermelho Distrófico
ETB	T1	Estação Terras Baixas/RS	Planossolo Háplico Distrófico
ETB	T2A	Estação Terras Baixas/RS	Planossolo Háplico Distrófico
ETB	T2B	Estação Terras Baixas/RS	Planossolo Háplico Distrófico
CER	T1	Cerrado	Argissolo Vermelho Distrófico
CER	T2A	Cerrado	Argissolo Vermelho Distrófico
CER	T2B	Cerrado	Argissolo Vermelho Distrófico
SM	T1	São Mateus do Sul/PR	Argissolo Vermelho Distrófico
SM	T2A	São Mateus do Sul/PR	Argissolo Vermelho Distrófico
SM	T2B	São Mateus do Sul/PR	Argissolo Vermelho Distrófico

FONTE: o autor.

4.2 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO

Para amostras estudadas (TABELA 2), foram avaliados os parâmetros pH, P disponível, K disponível, Ca trocável, Mg trocável, Al trocável e a acidez potencial. O pH foi determinado em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ na relação 1:2:5 e através do método de solução tamponada SMP (esta sigla que identifica o método se referem aos criadores Shoemaker, Mac lean e Pratt). O P e o K disponível foram extraídos pelo método Mehlich 1 (0,025 mol L⁻¹ de H_2SO_4 + 0,05 mol L⁻¹ de HCl). O Ca, Mg e Al trocável foram extraídos por KCl 1,0 mol L⁻¹. A acidez potencial (H+Al) foi determinada indiretamente por meio da solução-tampão SMP e, posteriormente, calculadas a capacidade de troca de cátions do solo a pH 7,0 (CTC ou valor T), a soma de bases trocáveis (SB), a saturação por bases (V %) e o C orgânico foi determinado pelo método Walkley-Black. Os teores de argila, silte e areia foram determinados segundo método da pipeta. Estas análises químicas foram realizadas segundo metodologia proposta por SIRTOLI *et al.*, 2006.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As amostras no estado sólido (solos testemunhas (T1)) foram colocadas em porta amostras com 25 mm de diâmetro e analisadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação Cu Ka ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros elétricos de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura, variando de 10 a 80° (2θ) foram corridos em 35 minutos, com velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Os dados foram tratados utilizando o programa X-Expert.

4.4 EXTRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As extrações das substâncias húmicas (AH, AF e HU) das amostras de solos citados na TABELA 2 foram realizadas segundo metodologia adaptada de Cozzolino *et al.* (2001). As soluções extratoras utilizadas foram $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Inicialmente as amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas (peneira de $0,45 \mu\text{m}$). Pesou-se aproximadamente $200,0 \text{ g}$ de cada solo, transferiu-se para uma garrafa plástica e adicionou-se 500 mL de cada solução extratora (NaOH e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) e em seguida aplicou-se fluxo de N_2 por 15 minutos. A mistura foi agitada em agitador mecânico por 24 horas. No dia seguinte a solução foi centrifugada (3000 rpm) por 15 minutos. O sólido foi submetido a mais duas extrações (500 mL de cada solução extratora, 15 minutos em atmosfera de N_2) e agitação por 1 hora, foi filtrado e após filtragem o sólido resultante (HU) foi deixado em estufa (60°C) para secar. Todo o sobrenadante foi filtrado em lã de vidro, o pH foi elevado a 12 utilizando NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e foi acidificado em seguida com HCl até pH aproximadamente 1,0 e permaneceu em repouso por um período (uma noite). Após este período o sobrenadante, ácido fúlvico (AF), foi separado do sólido, ácido húmico (AH), por sifonação e armazenado no freezer. Ao sólido (AH) foram adicionados mais 3 L de água deionizada. O pH foi elevado a 12 utilizando NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e foi acidificado em seguida com HCl até pH aproximadamente 1,0. O procedimento de solubilização-precipitação foi repetido

por mais uma vez para desagregar impurezas minerais. O sólido foi tratado com solução de HF/HCl (40 mL/2,5 mL) para eliminar os contaminantes inorgânicos e adicionou-se mais 1 L de água destilada (DICK *et al.*, 2002). Foi agitado por 48 horas, centrifugado, dialisado em tubo de diálise de 14.000 Da de tamanho de poro, até teste negativo para cloreto, utilizando nitrato de prata para isso, e seco em estufa (60 °C) (AH) (GONDAR *et al.*, 2005). Todo este procedimento está simplificado num fluxograma, como mostra a FIGURA 9.

Após a etapa de extração e retirada de contaminantes inorgânicos, realizaram-se as análises espectroscópicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Espectroscopia de Fluorescência Molecular nos solos, ácidos húmicos (AH) e huminas (HU).

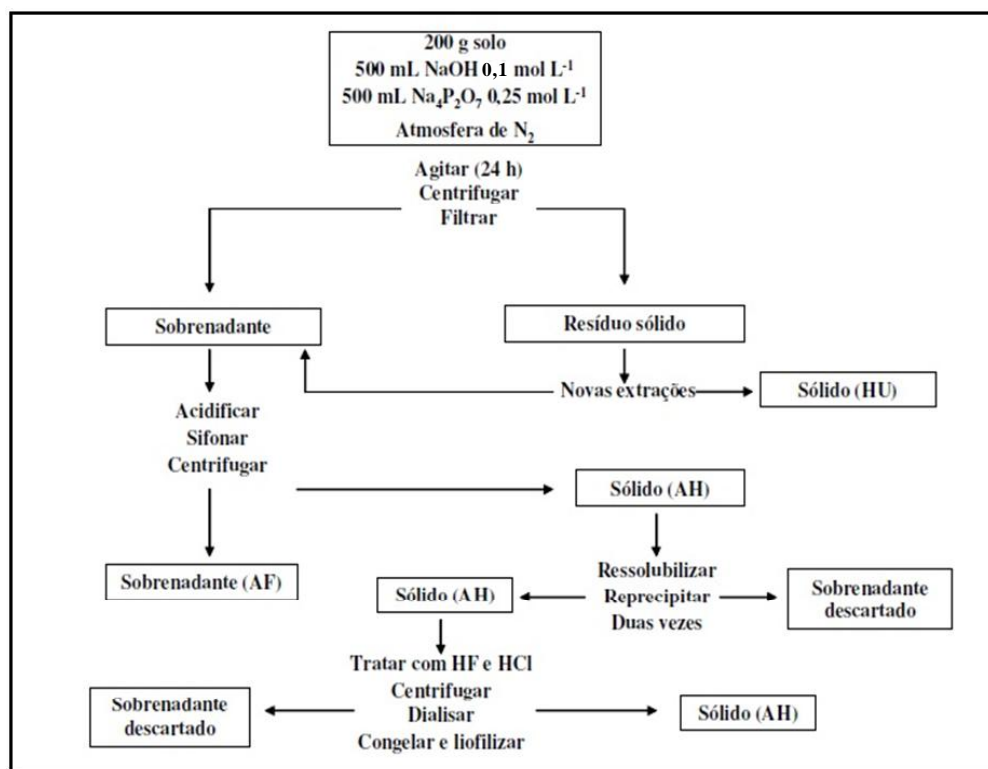


FIGURA 9- FLUXOGRAMA DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS (OLENDZKI, 2006).

4.5 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro BIORAD, modelo FTS-3500 GX. Foram preparadas pastilhas com misturas de aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico (FTIR). Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises de FTIR foram feitas em triplicatas. A partir dos dados de FTIR foi calculada a razão aromático-alifáticos (OLENDZKI, 2006), dividindo-se a soma das alturas de picos, para carbonos aromáticos (3050 , 1610 e 1530 cm^{-1}) com a soma das alturas de picos para carbonos alifáticos (2930 , 2850 , 1450 , 1150 e 1074 cm^{-1}) para as amostras de AH.

4.5.2 Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUVVIS)

Os espectros no DRUV-VIS foram obtidos colocando-se as amostras no estado sólido, em porta amostras de 26 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, na faixa de 190-900 nm utilizando espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC equipado com acessório de esfera de integração modelo 240-52454-01. Foi utilizado como referência BaSO_4 pulverizado e seco. Para o registro dos espectros das amostras dos AH em solução, foram preparadas soluções de AH 20 mg L^{-1} em solução de NaHCO_3 $0,05\text{ mol L}^{-1}$ (pH=8,0).

As razões E_4/E_6 foram calculadas dividindo-se as intensidades de $\log(1/\text{reflectância})$ ou os valores das absorbâncias nos comprimentos de onda 465 e 665 nm. A análise por DRUV-VIS foi feita em quintuplicata e os espectros foram alisados para melhor comparação e avaliação dos resultados.

4.5.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As amostras sólidas foram secas e colocadas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos utilizando-se espectrômetro BRUKER ESP 300E usando a banda X (~ 9,5 GHz) com frequência de modulação de 100 kHz, a temperatura ambiente (~ 300 K). Os dados de EPR obtidos foram trabalhados com auxílio do programa Win-EPR®, disponíveis no LABPPAM. Utilizando os espectros das amostras em estudo em varredura de campo magnético 50 G e o espectro, também em 5000 G, de uma amostra padrão de quantidade de radical livre orgânico (RLO) determinada, “Wich Pitch” com, $1,04 \times 10^{13}$ spins cm^{-1} , foi calculado o número de spins g^{-1} das amostras estudadas através de tratamento matemático adequado, cuja equação é a seguinte:

$$S_{\text{amostra}} \times n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{padrão}} = S_{\text{padrão}} \times n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{amostra}}$$

$$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{amostra}} = S_{\text{amostra}} \times n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{padrão}} / S_{\text{padrão}}$$

onde: S_{amostra} = área sob a curva de absorção da amostra;

$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{padrão}}$ = número de spins do padrão “wich pitch” por cm;

$S_{\text{padrão}}$ = área sob a curva de absorção do padrão;

$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{amostra}}$ = número de spins da amostra por cm;

Como a amostra é pesada, a sua altura no tubo de EPR foi transformada em massa e, também, o valor $n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{\text{amostra}}$ em n° de spins g^{-1} . A largura de linha foi obtida através do tratamento dos espectros de 50G com auxílio dos programas Win-EPR® e SimFonia®.

4.5.3 Espectroscopia de Fluorescência molecular (EFM)

Os espectros de fluorescência para os AF foram registrados diretamente nas frações dissolvidas após a extração. As amostras foram colocadas em cela de quartzo multifacetada com tampa de teflon (Sigma) com 3,5 mL de capacidade e analisadas em espectrofotômetro de luminescência Hitachi modelo F-4500.

Os espectros de fluorescência das amostras de AF foram medidos em três modos: emissão, excitação, e varredura síncrona com 18 nm.

4.5.4.1 Modalidade Matriz Excitação-Emissão (MEE)

Os espectros de luminescência total (LT) foram obtidos na forma de matriz excitação-emissão (MEE), ou mapas de contorno, varrendo o comprimento de onda de emissão de 250-650 nm, enquanto que o comprimento de onda de excitação foi aumentado seqüencialmente de 15 em 15 nm de 250 - 650 nm. Todos os espectros foram obtidos com largura de fenda dos monocromadores de 5 nm. A velocidade de varredura foi fixada em 2400 nm min⁻¹. Os espectros MEE foram gerados a partir dos dados espectrais de LT utilizando o programa Matlab.

4.5.4.2 Modalidade Emissão

Os espectros de emissão de fluorescência foram registrados na faixa entre 250-650 nm, sendo que foi fixado o comprimento de onda de excitação máxima, com largura de fenda dos monocromadores de 5 nm, velocidade de varredura fixada em 240 nm min⁻¹ e resolução espectral de 0,2 nm. Foram subtraídos os brancos (água destilada) de todos os espectros.

4.5.4.3 Modalidade Sincronizada

Espectros de fluorescência sincronizada foram coletados de 250 - 650 nm utilizando intervalo de 18 nm entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, ou seja, ($\lambda_{EM} = \lambda_{EXC} + 18 \text{ nm}$), com largura de fenda dos monocromadores de 5 nm, velocidade de varredura fixada em 240 nm min⁻¹ e resolução espectral de 0,2 nm. Foram subtraídos os brancos (água destilada) de todos os espectros.

4.6 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

A análise de Componentes Principais e análise de agrupamento hierárquico foram realizadas utilizando o software PLS - toolbox 1.5, que opera em ambiente MATLAB® v.6.5.

Para estas análises foram utilizados as triplicatas dos espectros de FTIR das amostras de solos e de substâncias húmicas extraídas dos solos com tratamentos T1 e T2. Antes de processados, os dados foram pré-tratados por diferentes métodos convencionais (centrado na média, alisamento, 1º derivada e normalização). Os eixos formados na PCA (componentes principais) foram analisados objetivando investigar as similaridades e diferenças entre os diferentes tratamentos dos solos. Além dos espectros de FTIR, foram utilizados os resultados obtidos pelas análises químicas (exceto os parâmetros pH, Al^{3+} e $\text{H} + \text{Al}$). Para a análise de agrupamento hierárquico foi utilizado o método do vizinho mais próximo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS DO SOLO

Através dos resultados apresentados na TABELA 3 comparando as amostras testemunha (T1) e as amostras condicionadas com subprodutos do xisto (T2 A e B), observa-se que não houve variação expressiva nos valores de pH, com exceção do solo testemunha (ETBT1) onde o pH é maior (4,90) que o dos solos tratados ETBT2A e ETBT2B (4,4 e 4,5), sendo que, de modo geral, todos os solos apresentaram baixa acidez, em termos agronômicos. O pH SMP, segundo TOMÉ (1997), baseia-se na correlação existente entre o índice SMP e a acidez potencial do solo ($H + Al$). Quanto mais baixo o índice SMP, maior a quantidade de $H + Al$ do solo e, portanto, maior a quantidade de calcário a ser aplicada para atingir um pH adequado neste solo. Assim, observaram-se para todas as amostras altos valores do índice SMP, conseqüentemente, baixos valores de $H + Al$, comparados com os valores absolutos de referência (sugestão de parâmetros gerais médios para a interpretação preliminar de resultados de análise de solos) (SIRTOLI, 2003).

Em relação aos teores de Ca e Mg, estes variaram respectivamente entre 0,60 e 6,10 para Ca e de 0,30 a 2,90 $cmol_c\ dm^{-3}$ para Mg. Não houve diferença entre os tratamentos aplicados (T1 e T2), porém para os diferentes solos, houve uma significativa variação, onde nos solos CER e SM (Argissolos) apresentaram os maiores teores de Ca e Mg; pode-se, assim, presumir que são solos que provavelmente apresentam maiores teores de matéria orgânica, acarretando maior retenção de Ca e Mg trocável nas superfícies negativas das argilas e da matéria orgânica (SOUZA *et al.*, 1981).

As concentrações de K não diferiam significativamente entre os tratamentos, sendo que, assim como para Ca e Mg, os maiores teores foram encontrados nos solos CER e SM (variando de 0,36 a 1,09 $cmol_c\ dm^{-3}$), podendo ser esta atribuída ao fato que nestes solos há uma maior fonte orgânica de K, em virtude da maior deposição de material orgânico no solo.

A CTC a pH 7 apresentou valores superiores a $3,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, diminuindo em relação ao tipo de solo (PN e ETB < CER e SM), e também diminuindo a quantidade de C (solos arenosos (PN e ETB)). Já para os solos argilosos observou-se um aumento da CTC em função do aumento de C, de H + Al e também do aumento da quantidade de Ca e Mg (COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC, 2004).

A composição granulométrica destes solos está relacionada ao material de origem dos mesmos: os solos PN e ETB são originados do arenito, apresentando elevado teor de areia, ao contrário dos solos CER e SM que são originados de basalto e são classificados como argilosos (EMBRAPA, 1999; ARAUJO *et al.*, 2004), com teor de argila superior a 600 g Kg^{-1} (TABELA 3).

TABELA 3 – ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS (0 - 20 cm) (análises realizadas em simplicata).

AM	ANÁLISE DE SOLUBILIDADE E DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRÁÇOS																	
	pH		Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC	P	S	C	V	m	Ca/Mg	Areia	Silte	Argila
	CaCl ₂	SMP	cmol _e /dm ³					mg/dm ³					%				g/kg	
PNT1	4,80	6,50	0,10	3,40	0,60	0,40	0,04	1,04	4,44	7,9	-	9,6	23	9	1,5	826	24	150
PNT2A	4,80	6,60	0,10	3,20	0,60	0,30	0,03	0,93	4,13	5,9	-	8,7	23	10	2	783	17	200
PNT2B	4,80	6,60	0,10	3,20	0,70	0,40	0,03	1,13	4,33	8,8	-	7,8	26	8	1,8	835	40	125
ETBT1	4,90	6,40	0,20	3,70	1,50	0,90	0,12	2,52	6,22	14,9	-	9,6	41	7	1,7	650,5	149,5	200
ETBT2A	4,40	6,20	0,60	4,30	1,20	0,80	0,10	2,10	6,4	17,9	-	12,4	33	22	1,5	643	182	175
ETBT2B	4,50	6,30	0,60	4,00	1,40	0,90	0,13	2,43	6,43	21,6	-	10,5	38	20	1,6	584,5	215,5	200
CERT1	4,60	5,50	0,30	7,20	4,20	2,80	0,36	7,36	14,56	20,1	-	43,3	51	4	1,5	264,5	135,5	600
CERT2A	4,60	5,40	0,20	7,80	4,50	2,90	0,39	7,79	15,59	21,6	-	45,7	50	3	1,6	249	101	650
CERT2B	4,60	5,50	0,20	7,20	4,30	2,70	0,38	7,38	14,58	19,8	-	40,9	51	3	1,6	265,5	159,5	675
SMT1	4,70	5,40	0,40	7,80	5,70	2,10	1,02	8,82	16,62	17,3	-	31,8	53	4	2,7	25	275	700
SMT2A	4,70	5,40	0,30	7,80	5,60	2,00	0,99	8,59	16,39	17,6	-	34	52	3	2,8	66,5	283,5	750
SMT2B	4,60	5,30	0,40	8,40	6,10	2,40	1,09	9,59	17,99	17,9	-	43,3	53	4	2,5	29,5	270,5	700

SB= Soma das Bases, C, T, C= Capacidade de Troca de Cátions a pH 7,0, V= Saturação por Bases, m= Saturação por Alumínio.
 FONTE: o autor.

Para determinar as relações estabelecidas entre as amostras e entre os parâmetros agronômicos (TABELA 3), efetuou-se uma Análise de Componentes Principais (PCA). Os resultados da análise de componentes principais empregando os 14 parâmetros da Tabela 3 encontram-se sumariados na Figura 10. Por meio deste gráfico “biplot” é possível visualizar conjuntamente as relações entre as amostras e as variáveis. As variáveis pH-CaCl₂, Al e m foram excluídas do modelo, pois elas estão diferenciando as amostras ETBT2 das demais inclusive da ETBT1. As três primeiras componentes principais conservaram 99 % da variância total dos dados. A componente principal 1 (PC1) (83 % da variância) é responsável pela diferenciação entre os solos arenosos (PN e ETB) e os argilosos (CER e SM), enquanto que a segunda PC (PC2) (10 %) e a terceira PC (PC3) (6 %) separam os solos de acordo com a procedência ou origem. Observando-se ao longo do eixo da PC1 as variáveis que influenciaram diretamente na separação (valores positivos PC1) foram: H+Al, Ca, Mg, K, SB, CTC, P, S, C, V, Ca/Mg, Silte e Argila, (maiores valores para as amostras CER e SM) e as variáveis que caracterizaram amostras arenosas (valores negativos da PC1) foram pH e areia (maiores valores para as amostras PN e ETB). Pode-se notar, ao longo do eixo da PC2, que as variáveis que mais contribuem para a diferenciação entre as amostras CER e SM foram Ca, Mg, K e Silte (valor positivo da PC2) e Mg, C e P (valores negativos da PC2). A PC3 foi interpretada como sendo um fator de separação entre as amostras ETB e PN, principalmente devido a valores mais elevados dos parâmetros Silte e P para as amostras ETB, em relação a PN.

Este agrupamento das amostras pode também ser observado através da análise de agrupamento hierárquico onde as amostras são agrupadas de acordo com sua similaridade (FIGURA 11).

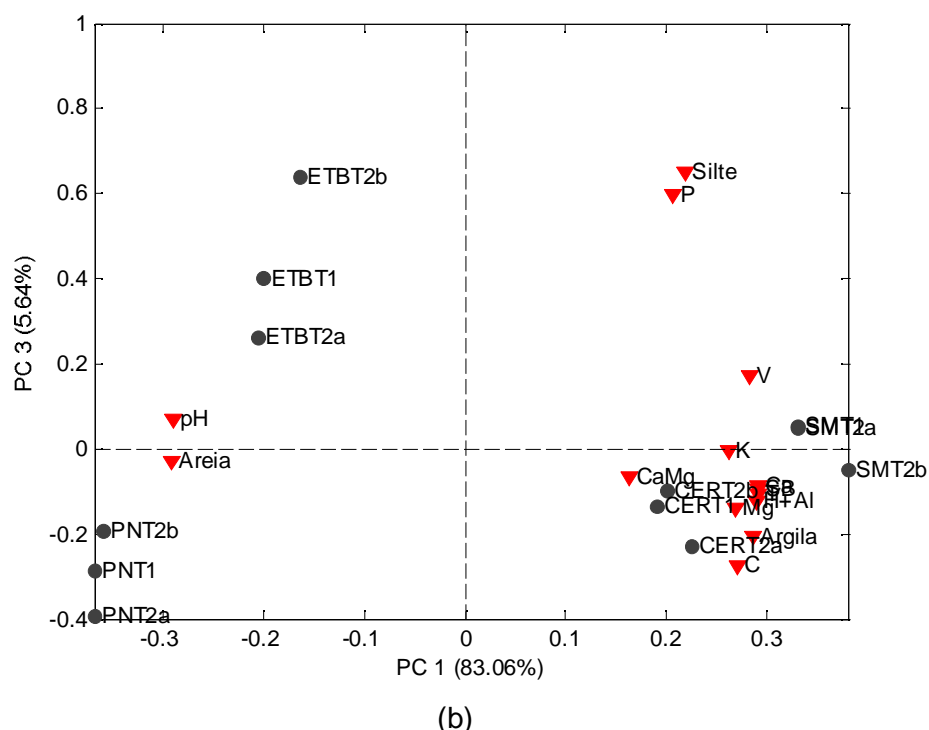
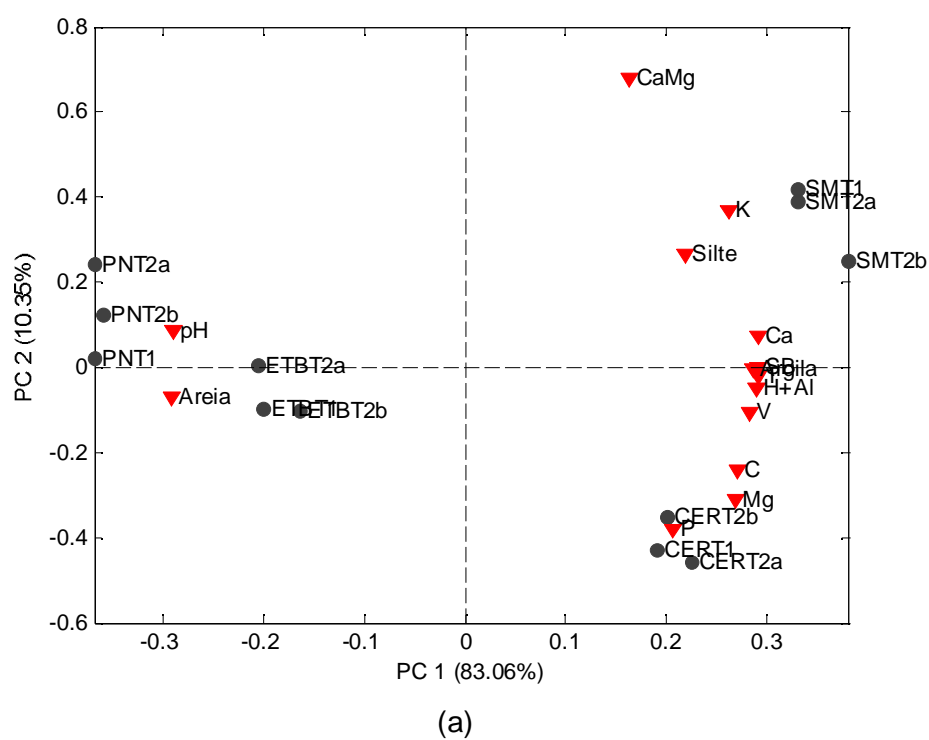


FIGURA 10- RESULTADO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) MOSTRANDO "BIPLOTS" DAS TRÊS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS: (A) PC2 VERSUS PC1; (B) PC3 VERSUS PC1.

Com base na análise de agrupamento aplicada às doze amostras de solos e no dendrograma resultante (FIGURA 11), usando os dados auto escalados e a distância do vizinho mais próximo (KNN) com três componentes principais, observa-se que para os quatro grupos de solos (PN, ETB, CER e SM) as amostras testemunhas mostraram maior semelhança com uma das duplicatas que receberam adição de subprodutos do xisto (T2). Verifica-se também a formação de dois grupos principais: (a) as amostras PN e ETB e (b) as amostras CER e SM. O grupo (a) é formado pelas amostras que apresentam maior teor de areia. No grupo (b) observa-se que as amostras com maior grau de similaridade apresentam maior teor de argila. Assim, não houve separação em função do tratamento aplicado (T2) quando comparado com a amostra testemunha (T1), mas sim devido à classificação dos solos o que corrobora com os dados obtidos pelo PCA.

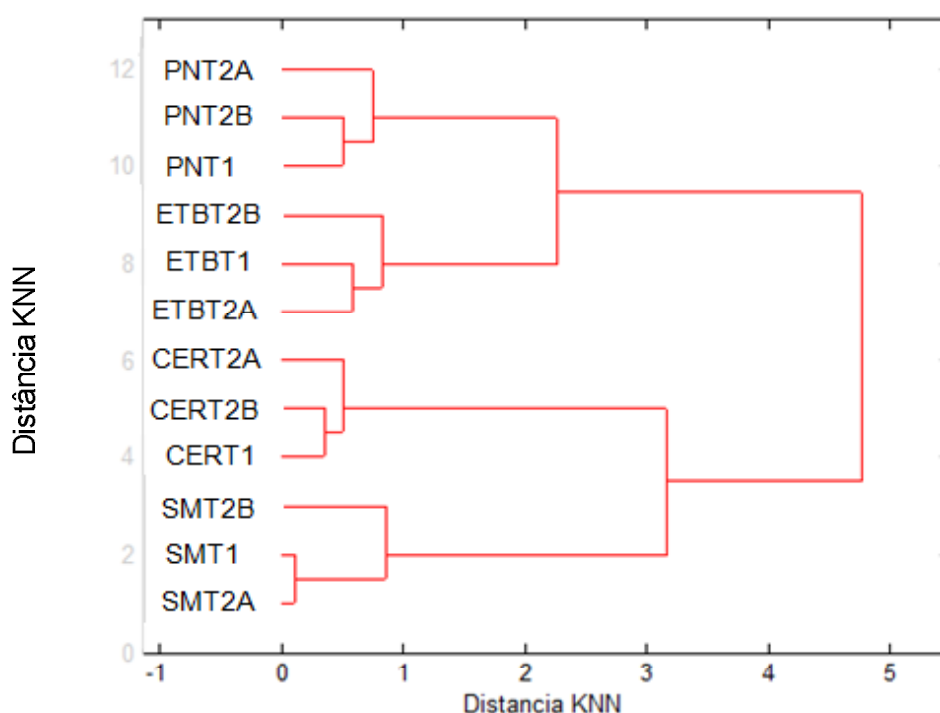


FIGURA 11- DENDOGRAMA REPRESENTATIVO DO AGRUPAMENTO DE 12 AMOSTRAS DE SOLOS, PELO MÉTODO DO VIZINHO MAIS PRÓXIMO (KNN).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Na FIGURA 12 a seguir são apresentados os difratogramas de Raios X para as amostras de solos testemunhas (T1).

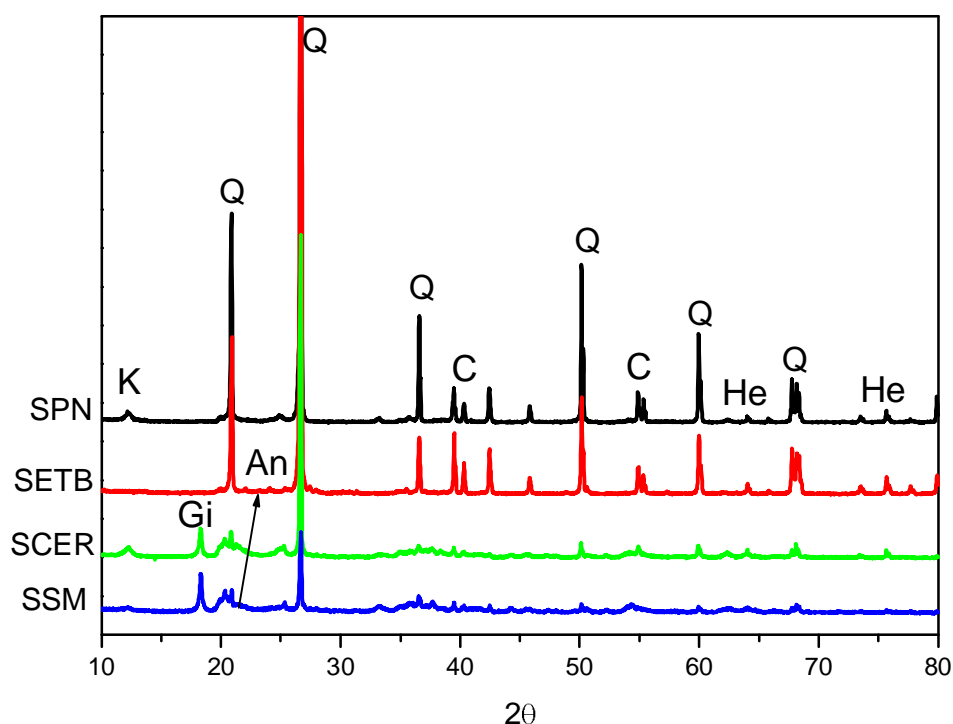


FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SOLOS TESTEMUNHAS (T1).

Os difratogramas de Raios X para as amostras de solos testemunhas (T1) são compostos por picos finos e bem definidos. Isso se deve à presença de estruturas mais cristalinas. A presença de quartzo em grande quantidade, que apresenta picos muito intensos, dificulta o reconhecimento e atribuição de picos referentes a outros argilominerais. Em geral, os minerais encontrados foram: quartzo (Q), hematita (He), caulinita (K), gibsitita (Gi), calcita (C) e anatásio (An). O quartzo, mineral do estágio intermediário do intemperismo, foi observado em todas as amostras.

Observou-se que os difratogramas das amostras Paraíso do Norte (SPN) e Estação Terras Baixas (SETB), são diferentes dos demais difratogramas. Nestas

amostras aparecem ainda perfis de hematita, caulina, gibsita e anatásio, minerais típicos de solos tropicais altamente intemperizados e submetidos a altos índices de precipitação (RUSSEL e FRASER, 1994). A TABELA 4 traz a composição química dos minerais encontrados nos solos estudados.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS ENCONTRADOS NOS SOLOS ESTUDADOS.

MINERAL	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Anatásio (An)	TiO ₂
Calcita (C)	CaCO ₃
Caulinina (K)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Gibsita (Gi)	Al(OH) ₃
Hematita (He)	Fe ₂ O ₃
Quartzo (Q)	SiO ₂

FONTE: o autor.

5.3 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

5.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no FTIR tem sido utilizada para caracterizar as SH fornecendo informações estruturais e funcionais das moléculas que as compõem. Os espectros de cada amostra foram obtidos em triplicata. Na FIGURA 13 são apresentados os espectros médios de FTIR das amostras de solos testemunhas PN, ETB, CER e SM e na FIGURA 14 são apresentados os espectros médios de FTIR para os quatro grupos de solos e os respectivos tratamentos (T1 e T2).

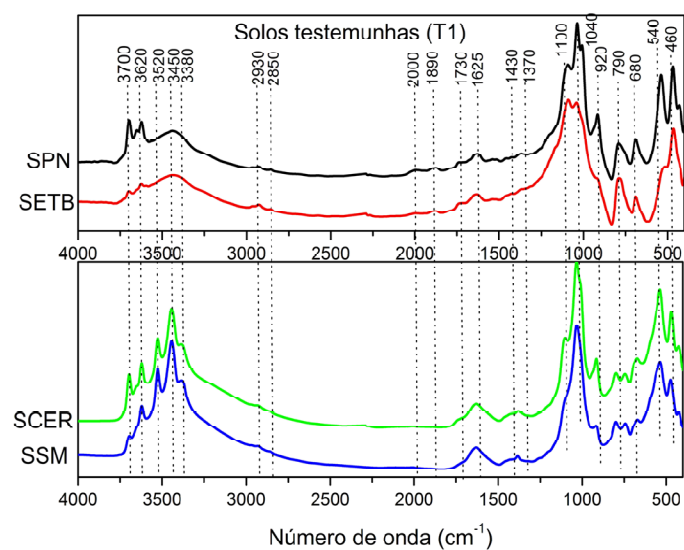


FIGURA 13 – ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA AS 4 AMOSTRAS DE SOLOS TESTEMUNHAS.

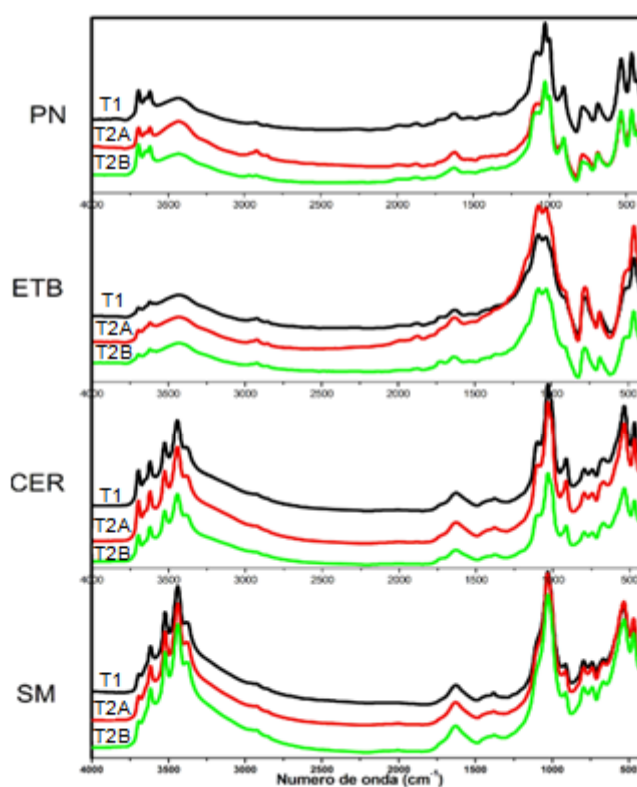


FIGURA 14 – ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE SOLOS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA e T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).

De modo geral, observa-se que todas as amostras de solos (FIGURA 13) da região Paraíso do Norte (PN), ETB, Cerrado (CER), São Mateus (SM) apresentaram bandas finas e bem definidas em 3700, 3650 e 3620 cm^{-1} , referentes a vibrações de estiramento do grupo hidroxil (AlO-H) nas camadas de aluminossilicatos dos argilominerais (caulinita e gibsita), concordando com os dados obtidos por XRD. Estas bandas atribuídas à caulinita e gibsita são típicas de solos tropicais altamente intemperizados e submetidos a altos índices de precipitação (RUSSEL E FRASER, 1994). Em todas as amostras de solos foram observadas bandas largas centradas na região de 3440 – 3400 cm^{-1} , devido à vibração axial de grupos O-H com ligações de hidrogênio. Enquanto que nos espectros das amostras de São Mateus e Cerrado observou-se também bandas em 3528, 3390 e 3370 cm^{-1} . Sugere-se que bandas nestas regiões podem estar relacionadas à vibração de grupos AlO-H (argilominerais e oxi hidróxidos), FeO-H (argilominerais) e ou, OH (fenol, H_2O), NH (WILSON, 1994).

Esta diferença pode ser explicada devido às diferenças texturais apresentadas por estes solos. Os solos PN e ETB, são solos que apresentam textura arenosa, e as demais amostras (CER e SM) são solos com maior conteúdo de argila, corroborando com os dados obtidos através das análises químicas (TABELA 3).

Todos os espectros das amostras de solos apresentaram banda em 2930 cm^{-1} , referente a estiramento assimétrico de ligação C-H de CH_2 alifático; além da banda em 2850 cm^{-1} , característica de estiramento simétrico de ligação C-H de CH_2 alifático. Observou-se três bandas em 2000, 1890 e 1730 cm^{-1} para as amostras PN e ETB de solos, característica de quartzo (SiO_2). Estes dados estão em concordância com os tipos de solos conforme pode ser visto na Tabela 3 e com os resultados encontrados por OLENDZKI, 2006 e PEREIRA, 2004. Bandas na região de 1800 – 1300 cm^{-1} são atribuídas a estiramento C=O e C-O de grupos COOH, COO^- , e deformação angular de água, característicos de MO do solo. Foram observadas bandas na região de 1620 cm^{-1} , relativas a C=O de carboxilatos e/ou amida primária, OH de água, C=C de compostos aromáticos ou alifáticos insaturados, ou, ainda ligação C=N. A banda na região de 1620 cm^{-1} pode ser também indicadora do teor de matéria orgânica.

As bandas localizadas em 1720 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são devidas ao estiramento ν (C=O) de grupos carboxílicos e estiramento antissimétrico ν_{as} (C=O) de carboxilatos respectivamente. A banda em 1630 cm^{-1} também pode ser devida a

complexos metálicos de carboxilatos (MANGRICH, 1993). Na região de 1360 cm^{-1} , observaram-se bandas referentes à deformação de C-H de grupos alifáticos, esta banda concorda com a banda na região de $2930 - 2850\text{ cm}^{-1}$. Observaram-se bandas mais intensas em 1110 cm^{-1} , características de ligações Si-O (quartzo e, ou, argilominerais).

Bandas de absorção em 1100 e 790 cm^{-1} , observadas para as amostras de solos, provém das vibrações Si-O do quartzo e camadas de aluminossilicatos (FARMER, 1974). Uma outra banda em 670 cm^{-1} pode ser descrita (FARMER, 1974) como uma vibração dos grupos hidroxila perpendiculares ao plano das camadas do silicato ou à vibração dos íons octaédricos, como Al, Mg ou Li. Ainda, as duas bandas em 540 e 460 cm^{-1} (observadas para todas as amostras) foram atribuídas às vibrações Si-O-M, onde M = Al, Fe.

Na FIGURA 15 são apresentados os espectros médios de FTIR para as amostras de AH extraídos de solos testemunhas e na FIGURA 16 são apresentados os espectros médios de FTIR para os quatro grupos de solos e os respectivos tratamentos (T1 e T2).

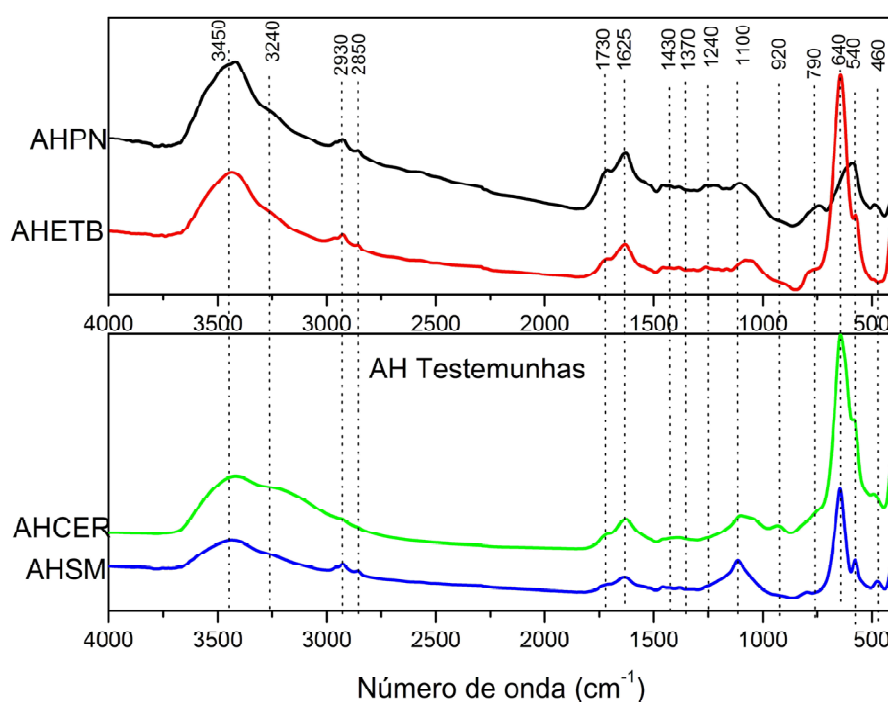


FIGURA 15 – ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA AS 4 AMOSTRAS DE AH TESTEMUNHAS

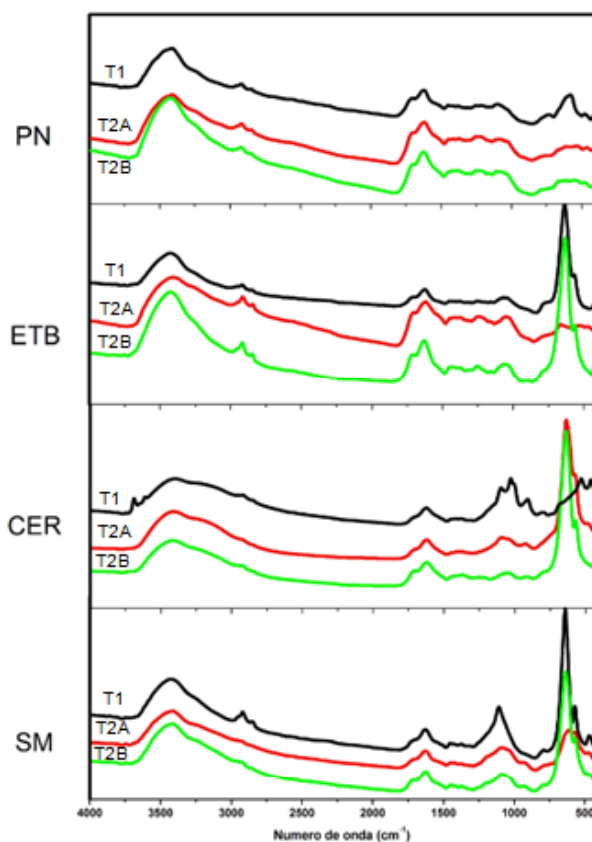


FIGURA 16 – ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE ÁCIDOS HÚMICOS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA E T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).

Assim como para os solos, todos AH (FIGURA 15 e 16) apresentaram bandas centrada em 3400 cm^{-1} e apresentaram um ombro adicional em 3200 cm^{-1} e em 3100 cm^{-1} , não observado nos espectros dos solos, que é atribuído a vibrações ν (N-H) de grupos amina presentes na estrutura dos ácidos húmicos (SILVERSTEIN, 1979; WILSON, 1994). Somente uma amostra de AH (CERT2B) apresentou picos típicos de minerais em 3620 e 3698 cm^{-1} (referentes à hidroxila externa e interna da caulinita) (FIGURA 16).

Todos os espectros das amostras AH apresentaram banda em 2930 cm^{-1} , referente a estiramento assimétrico de ligação C-H de CH_2 alifático; além da banda em 2850 cm^{-1} , relativamente mais intensas para as amostras de AH, característica de estiramento simétrico de ligação C-H de CH_2 alifático. Bandas na região de $1800 - 1300\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a estiramento C=O e C-O de grupos COOH , COO^- , e deformação angular de água, característicos de MO do solo, sendo que estas

bandas mostraram-se mais evidentes nas amostras AHPN, AHETB (FIGURA 16). Foram observadas bandas na região de 1620 cm^{-1} para as amostras de AH, relativas a C=O de carboxilatos e/ou amida primária, OH de água, C=C de compostos aromáticos ou alifáticos insaturados, ou, ainda ligação C=N. A banda na região de 1620 cm^{-1} pode ser também indicadora do teor de matéria orgânica.

As bandas localizadas em 1720 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são devidas ao estiramento ν (C=O) de grupos carboxílicos e estiramento antissimétrico ν_{as} (C=O) de carboxilatos respectivamente. As bandas em 1720 cm^{-1} aparecem nas amostras de AH e, a banda em 1630 cm^{-1} é mais intensa, mostrando-se mais evidente nas amostras AHPN, AHETB e AHCER, sugerindo um maior conteúdo de matéria orgânica nestas amostras. A banda em 1630 cm^{-1} também pode ser devida a complexos metálicos de carboxilatos (MANGRICH, 1993). A presença de complexos de carboxilatos de metais (Fe^{3+}) está evidenciada nos estudos de EPR dessas amostras. Na região de 1360 cm^{-1} , observaram-se bandas referentes à deformação de C-H de grupos alifáticos, esta banda concorda com a banda na região de $2930 - 2850\text{ cm}^{-1}$. Observaram-se bandas mais intensas em 1110 cm^{-1} para as amostras AHCER e AHSM, características de ligações Si-O (quartzo e, ou, argilominerais).

Em todas as amostras de AH estudadas foram observadas bandas com diferentes relações de intensidade nas regiões de 3420 , 1720 e 1640 cm^{-1} , referentes às estruturas orgânicas.

Na FIGURA 17 são apresentados os espectros médios de FTIR para as amostras de HU extraídas de solos testemunhas e na FIGURA 18 são apresentados os espectros médios de FTIR para os quatro grupos de solos e os respectivos tratamentos (T1 e T2).

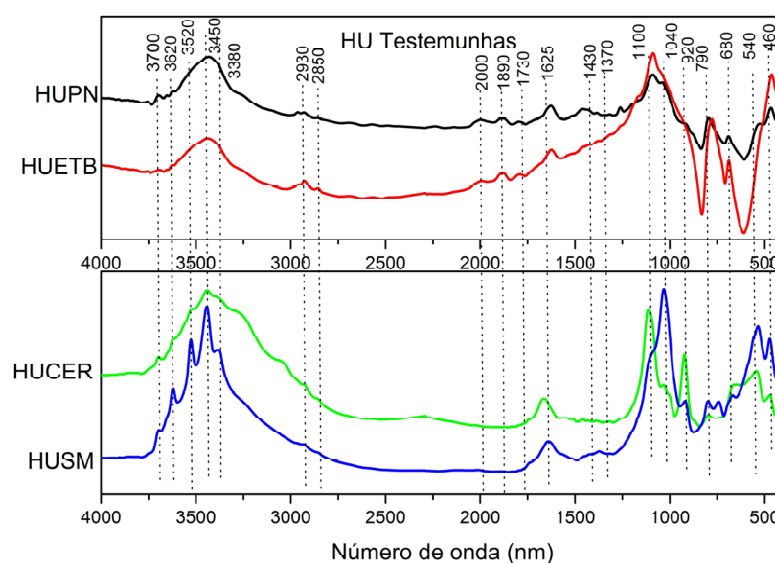


FIGURA 17 – ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA AS 4 AMOSTRAS DE HUMINAS EXTRAÍDAS DE SOLOS TESTEMUNHAS.

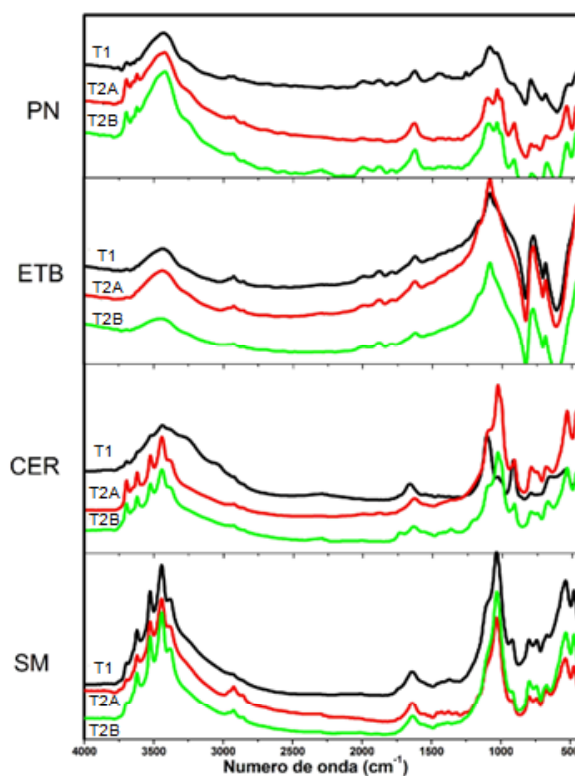


FIGURA 18 – ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR PARA OS 4 GRUPOS DE HUMINAS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA E T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).

As HU (HUCER, HUSM) também apresentaram diferenças entre os espectros nas regiões entre $3700 - 3440 \text{ cm}^{-1}$ quando comparadas com as HUPN, HUETB. Foram observadas para HUPN, HUETB, bandas largas centradas na região de $3440 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas à vibração axial de grupos O-H com ligações de hidrogênio. Além disso, para as amostras HUSM e HUCER foi observada banda na região de $3700-3600 \text{ cm}^{-1}$ e em 3528 , 3390 e 3370 cm^{-1} que podem ser atribuídas a caulinita e gibsitita (FIGURA 17).

Assim como para os solos, esta diferença pode ser explicada devido às diferenças texturais apresentadas por estes solos.

As HU, assim como os solos, também apresentaram banda em 2930 cm^{-1} , referente a estiramento assimétrico de ligação C-H de CH_2 alifático; banda em 2850 cm^{-1} característica de estiramento simétrico de ligação C-H de CH_2 alifático. Observou-se três bandas em 2000 , 1890 e 1730 cm^{-1} para as amostras PN e ETB, característica de quartzo (SiO_2). Bandas na região de $1800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a estiramento C=O e C-O de grupos COOH, COO^- , e deformação angular de água, característicos de MO do solo. Foram observadas bandas na região de 1620 cm^{-1} , relativas a C=O de carboxilatos e/ou amida primária, OH de água, C=C de compostos aromáticos ou alifáticos insaturados, ou, ainda ligação C=N. A banda na região de 1620 cm^{-1} pode ser também indicadora do teor de matéria orgânica.

As bandas localizadas em 1720 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são devidas ao estiramento ν (C=O) de grupos carboxílicos e estiramento antissimétrico ν_{as} (C=O) de carboxilatos respectivamente. A banda em 1630 cm^{-1} também pode ser devida a complexos metálicos de carboxilatos (MANGRICH, 1993). A presença de complexos de carboxilatos de metais (Fe^{3+}) está evidenciada nos estudos de EPR dessas amostras. Na região de 1360 cm^{-1} , observaram-se bandas referentes à deformação de C-H de grupos alifáticos, esta banda concorda com a banda na região de $2930 - 2850 \text{ cm}^{-1}$.

A banda em 1130 cm^{-1} existente nos dois grupos de espectros (arenosos (PN e ETB)) e argilosos (CER e SM), mas mais evidente para as amostras HUCER e HUSM, relaciona-se ao estiramento assimétrico (Si-O) em sílica e silicatos (matéria inorgânica). Niemeyer *et al.*, (1992), citam que nesta região a intensidade dos picos decresce com o aumento da humificação, o que pode ser observado para as amostras de solos e huminas (SPN, SETB, HUPN e HUETB), amostras mais humificadas.

Bandas de absorção em 1100 e 790 cm^{-1} , observadas para as amostras de HU e solos, provém das vibrações Si-O do quartzo e camadas de aluminossilicatos (FARMER, 1974). Uma outra banda em 670 cm^{-1} pode ser descrita (FARMER, 1974) como uma vibração dos grupos hidroxila perpendiculares ao plano das camadas do silicato ou à vibração dos íons octaédricos, como Al, Mg ou Li. Ainda, as duas bandas em 540 e 460 cm^{-1} (observadas para todas as amostras) foram atribuídas às vibrações Si-O-M, onde M = Al, Fe.

De modo geral, tanto para as amostras de solos, AH e HU (FIGURAS 14, 16 e 18) não observou-se diferenças visuais entre os tratamentos T1 e T2. Isto se deve também por este experimento inicial ser de curta duração, sendo um dos primeiros experimentos neste foco de investigação da MOS.

O índice de aromaticidade (IA) (CHEFETZ *et al.*, 1996) fornece informações sobre o grau de insaturação/saturação (intensidade das vibrações de grupos C=O e C=C em relação à intensidade de grupos C-H) da fração orgânica analisada. Este método consiste em tratar o espectro em absorbância para que seu ponto mínimo esteja em zero. Após este procedimento, faz-se a soma das bandas em 3050 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} (bandas indicadoras de aromáticos) e divide-se pela soma das bandas em 2925 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} e 1074 cm^{-1} (bandas indicadoras de alifáticos). (TABELA 5).

Os IA para os AH variaram entre 0,52 e 0,73. Quanto maior o valor desta razão, maior o grau de aromaticidade da amostra. Observou-se uma tendência de elevação dos valores nas amostras condicionadas com subprodutos do xisto (com exceção de uma das duplicatas: AHETBT2A, AHCERT2B e AHSMT2A), porém esta diferença é muito pequena e não podemos sugerir que há um possível aumento na MO nestes solos. Nota-se que as amostras de AH extraídas das diferentes amostras de solos apresentaram uma pequena diferença no valor dessa razão, variando da seguinte maneira: AHCER>AHPN>AHETB>AHSM.

TABELA 5 – ÍNDICE DE AROMATICIDADE PARA AS AMOSTRAS DE AH.

ÍNDICE DE AROMATICIDADE	
Amostras de AH	IA
PNT1	0,64 ± 0,001
PNT2A	0,66 ± 0,03
PNT2B	0,66 ± 0,03
ETBT1	0,64 ± 0,02
ETBT2A	0,61 ± 0,005
ETBT2B	0,66 ± 0,05
CERT1	0,65 ± 0,002
CERT2A	0,73 ± 0,02
CERT2B	0,52 ± 0,03
SMT1	0,59 ± 0,001
SMT2A	0,53 ± 0,03
SMT2B	0,62 ± 0,02

FONTE: o autor.

5.3.1.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Na FIGURA 19 (a e b) apresenta-se o gráfico de escores das componentes principais obtidas a partir das triplicatas dos espectros de FTIR das amostras de solos: (a) PC2 versus PC1 e (b) PC3 versus PC1. A FIGURA 20 apresenta o gráfico de loadings das 3 PCs para as amostras de solos.

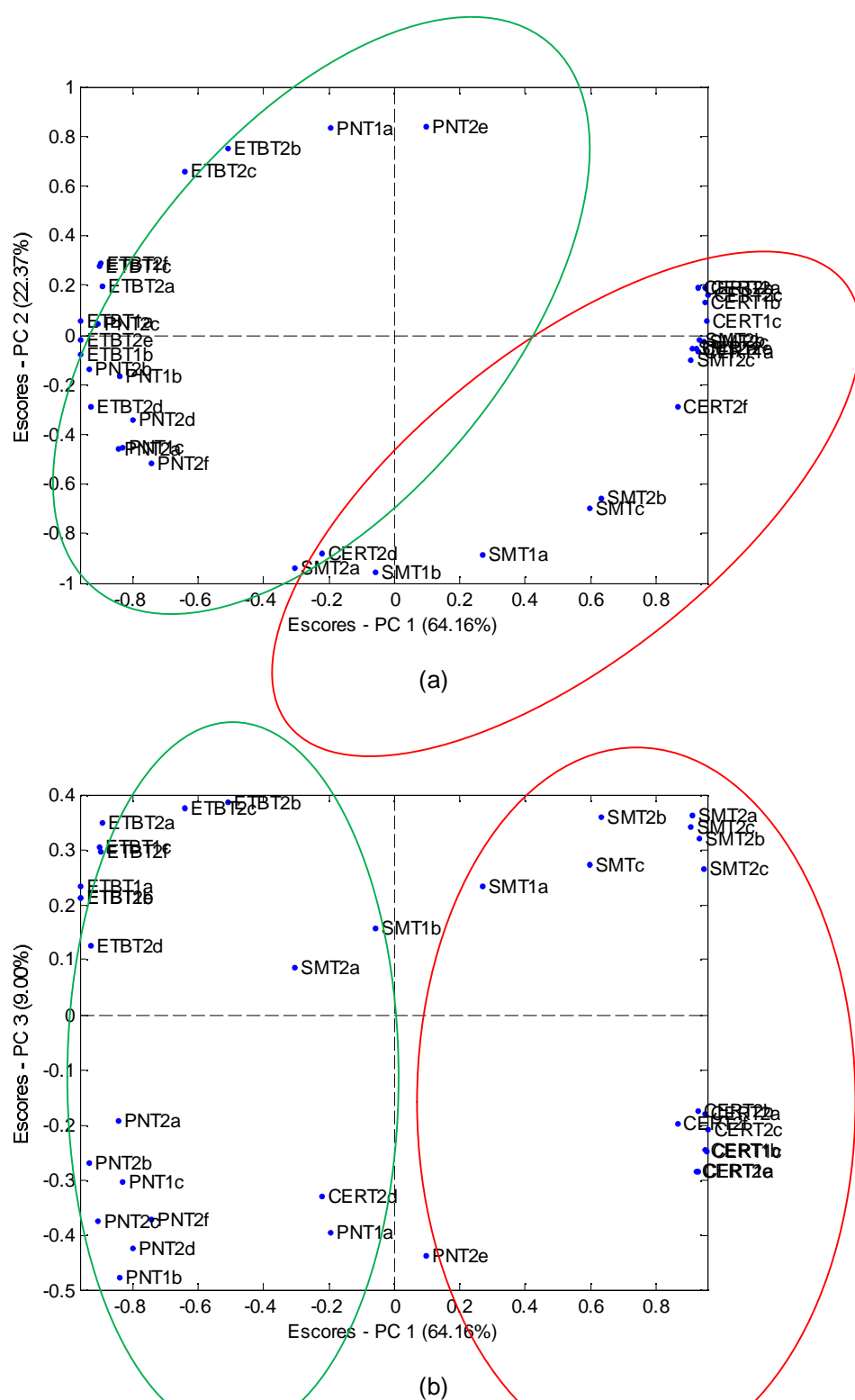


FIGURA 19 – ESCORES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS OBTIDAS A PARTIR DAS TRIPLICATAS DOS ESPECTROS DE FTIR DOS SOLOS (ALISAMENTO COM 15 PONTOS E PRIMEIRA DERIVADA E NORMALIZADO) PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS. (A) (PC2 VERSUS PC1) E (B) (PC3 VERSUS PC1). (GRUPO VERDE: PN E ETB; GRUPO VERMELHO: CER E SM).

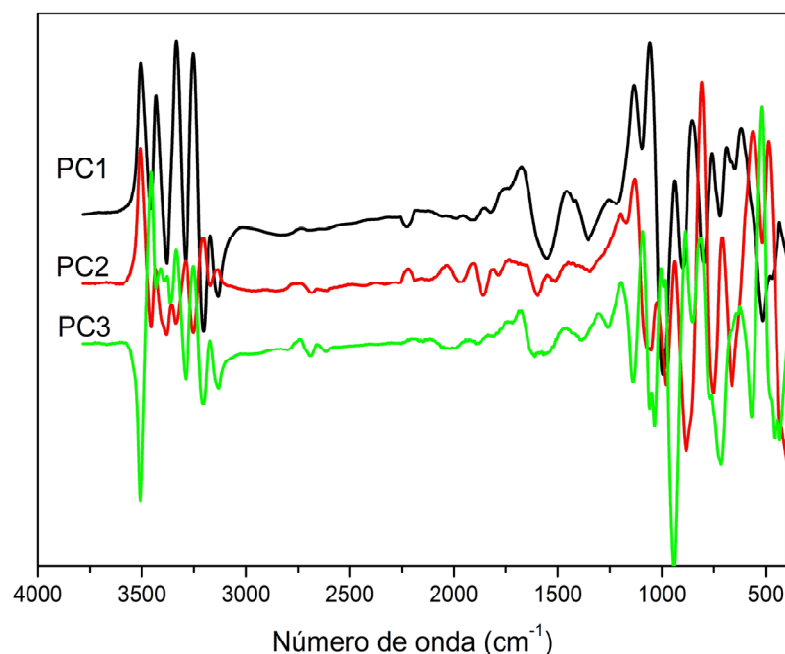


FIGURA 20- GRÁFICO DE LOADINGS DAS 3 PCS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS.

As análises de PCA (Análise de Componentes Principais) foram realizadas utilizando-se os espectros médios de FTIR das amostras de solos. Através de gráficos de “escores” e “loadings” respectivamente, foram examinadas as relações entre as amostras e entre as variáveis, além disso, estes gráficos permitem avaliar a influência de cada variável em cada amostra, encontrando similaridades ou diferenças nos dados (NETO & MOITA, 1997).

No conjunto das amostras estudadas observam-se diferenças somente em relação ao tipo de solo e não ao tipo de tratamento (T1 e T2) aos quais as amostras foram submetidas. Com base nisso foi realizado uma análise qualitativa com todos os espectros obtidos por FTIR, ou seja, foi aplicada a análise de componentes principais (PCA) para verificar a discriminação dos grupos de amostras com diferentes tratamentos e de diferentes tipos de solos. Foram feitos vários tratamentos nos dados espectrais (1° derivada, alisamento, centrado na média, etc.), mas nenhum dos tratamentos aplicados apresentou discriminação entre os tratamentos T1 e T2.

No gráfico de escores (PC2 x PC1) verifica-se que não houve discriminação dos grupos em relação ao tratamento a que as amostras foram submetidas (FIGURA 19 a). A separação observada foi devida aos diferentes tipos de solos. A PC1 e a PC2 separaram as amostras PN e ETB, das amostras CER e SM, concordando com os dados de FTIR e os apresentados na TABELA 3. Isto está relacionado com as diferenças texturais apresentadas por estes solos, PN e ETB (grupo vermelho) são solos arenosos (apresentaram teores menores de carbono) e CER e SM (grupo verde) são solos ricos em argila (apresentaram maiores teores de carbono). Em relação às triplicatas, observou-se que uma delas está sempre distante das demais, isto pode ser explicado pela quantidade de amostra colocada a mais ou a menos durante a análise de FTIR.

No gráfico de escores (PC3 x PC1) também não se observou discriminação dos grupos em relação ao tratamento a que as amostras foram submetidas (FIGURA 19 b). A separação observada foi devida aos diferentes tipos de solos, separando novamente as amostras PN e ETB (grupo vermelho) das amostras CER e SM (grupo verde).

No gráfico de loadings (FIGURA 20), verifica-se que as principais bandas responsáveis por esta separação são bandas na região de $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ referentes à argilominerais, bandas na região de $1730\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ referentes à matéria orgânica e em 1100 , 1040 , 920 , 780 , 680 e 540 cm^{-1} provêm das vibrações Si-O do quartzo e de aluminossilicatos. Estes resultados indicam que a principal diferença está relacionada com a classificação dos solos (diferenças texturais), mostrando novamente bandas que só estão presentes nos espectros de FTIR das amostras CER e SM (3520 , 3450 e 3380 cm^{-1}) referentes à argilominerais.

5.3.2 Espectroscopia de ultravioleta visível por reflectância difusa (DRUV-VIS)

Por espectroscopia de DRUV-VIS, calculou-se a razão E_4/E_6 (razão entre $\log 1/R$ (onde R é a reflectância em 465 e 665 nm), para avaliar o grau de conjugação e/ou, condensação dos anéis aromáticos das substâncias húmicas, complementarmente aos dados obtidos por EPR e FTIR.

Na TABELA 6 a seguir são apresentados os valores médios da razão E_4/E_6 para as amostras de solos, AH e HU.

Os valores da razão E_4/E_6 (TABELA 6) variaram de 1,50 a 5,60 para as amostras de solos, de 1,16 a 2,10 para as amostras de AH e de 1,80 a 3,29 para as HU (amostras condicionadas com xisto). Através dos valores da TABELA 6 nota-se que houve uma variação da razão E_4/E_6 entre as frações de maneira semelhante, ou seja, solos > HU > AH.

De modo geral, observou-se para as amostras de AH condicionadas com subprodutos do xisto (T2) menores valores da razão E_4/E_6 favorecendo assim, uma maior condensação estrutural, ou seja, maior número de estruturas aromáticas em comparação a estruturas alifáticas (exceto para as amostras AHETBT2A e AHCERT2B, como também observado no IA).

Nota-se que a razão E_4/E_6 diminui para as amostras PN e ETB, tanto nas amostras de solos, AH e HU, sugerindo maior quantidade de anéis aromáticos condensados, ou seja, maior teor de matéria orgânica humificada. Isto porque o extrator conseguiu extrair mais MO dos solos PN e ETB mesmo estes sendo pobre em carbono. Já para as amostras CER e SM (apresentaram maior teor de carbono no solo) o extrator não foi forte o suficiente para extrair toda a MO em função da blindagem das argilas e siltes, ou seja, a MO é mais protegida.

TABELA 6 - RAZÃO E_4/E_6 PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS AH E HU (ESTADO SÓLIDO).
RAZÃO E_4/E_6

AMOSTRAS	SOLOS	AH	HU
PNT1	$2,04 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,01$	$1,82 \pm 0,01$
PNT2A	$3,64 \pm 0,16$	$1,17 \pm 0,02$	$2,13 \pm 0,02$
PNT2B	$3,49 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,10$
ETBT1	$2,76 \pm 0,07$	$1,31 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,04$
ETBT2A	$1,93 \pm 0,03$	$1,92 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,03$
ETBT2B	$1,50 \pm 0,05$	$1,80 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,12$
CERT1	$1,85 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,01$	$1,93 \pm 0,02$
CERT2A	$2,18 \pm 0,03$	$1,81 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,01$
CERT2B	$2,23 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,02$	$2,83 \pm 0,01$
SMT1	$3,24 \pm 0,02$	$2,08 \pm 0,01$	$3,29 \pm 0,03$
SMT2A	$5,59 \pm 0,15$	$1,64 \pm 0,01$	$2,98 \pm 0,02$
SMT2B	$2,80 \pm 0,04$	$2,04 \pm 0,01$	$2,58 \pm 0,03$

FONTE: o autor.

Os espectros dos AH e HU diferem quanto aos valores da razão E_4/E_6 , que são maiores para as HU. Esta diferença pode estar relacionada com uma mais alta contribuição das reflexões da matriz argilomineral e complexos de íons metálicos, na última (OLENDZKI, 2006).

Os espectros também foram obtidos no modo de transmitância com o objetivo de comparar os resultados usando as amostras no estado sólido. A aplicação dessa técnica para as amostras em solução pode causar mudança no comprimento de onda e na absortividade devido à ionização ou protonação de grupos hidroxílicos e carboxílicos. Também a ionização ou a protonação podem causar mudanças na estrutura macromolecular, resultado de maior ou menor exposição ao solvente (HAYES *et al.*, 1978).

Os valores da razão E_4/E_6 (em solução) variaram de 3,51 a 6,95 para as amostras de AH. Verifica-se que as frações AHETBT2 e AHSMT2 apresentaram menores valores para razão E_4/E_6 , quando comparadas as demais amostras, indicando maior condensação estrutural dessas frações (SANCHES *et al.*, 2007), favorecendo assim, condições para humificação mais efetiva da matéria orgânica do solo (SENESI e LOFFREDO, 1999). Nota-se que a razão E_4/E_6 diminui para as

amostras AHCER e AHSM, sugerindo maior quantidade de anéis aromáticos condensados, ou seja, maior teor de matéria orgânica humificada quando comparada a MO presente nos solos, concordando com os dados de FTIR.

Observa-se também que os valores da razão E_4/E_6 das substâncias húmicas, obtidas no estado sólido são bem menores do que aqueles obtidos através de amostras analisadas em solução para solos utilizados na agricultura (entre 3 e 5 para AH e HU) (STEVENSON, 1994; FOOKEN e LIEBEZEIT, 2000). No estado sólido além da contribuição da policondensação aromática em moléculas isoladas, também há a contribuição dessas moléculas juntamente empacotadas. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por OLENDZKI, 2006 (analisou um Planossolo hidromórfico sob diferentes manejos) e GUIMARÃES, 2006 (analisou solos basálticos).

TABELA 7 - RAZÃO E_4/E_6 PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS, AH E HU (SOLUÇÃO). ANÁLISE FEITA EM 5 REPETIÇÕES.

RAZÃO E_4/E_6	
AMOSTRAS DE AH	RAZÃO
PNT1	6,62 ± 0,02
PNT2A	6,95 ± 0,01
PNT2B	6,74 ± 0,01
ETBT1	6,22 ± 0,12
ETBT2A	5,90 ± 0,05
ETBT2B	6,15 ± 0,03
CERT1	3,51 ± 0,05
CERT2A	4,59 ± 0,02
CERT2B	7,36 ± 0,03
SMT1	4,96 ± 0,18
SMT2A	5,24 ± 0,29
SMT2B	4,33 ± 0,24

FONTE: o autor.

5.3.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As FIGURAS 21 e 22 a seguir apresentam os espectros de EPR registrados em campo magnético de 5000 G a temperatura ambiente para as amostras de AH de solos testemunhas e diferentes tratamentos. Os espectros foram normalizados e alisados para melhor comparação e avaliação dos resultados.

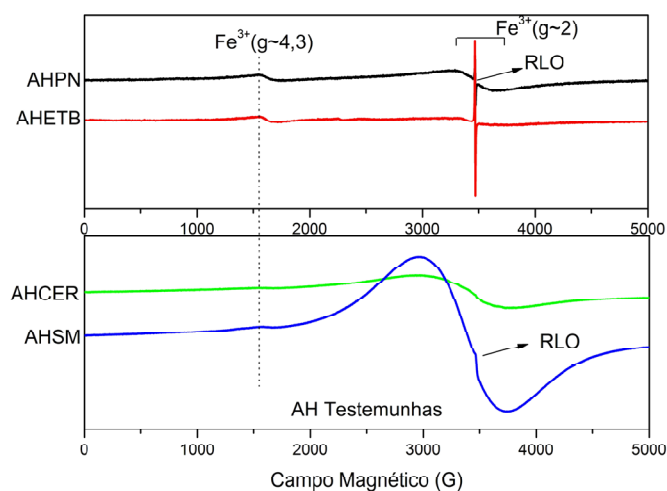


FIGURA 21 – ESPECTROS DE EPR PARA AS AMOSTRAS DE AH EXTRAÍDOS DE SOLOS TESTEMUNHAS.

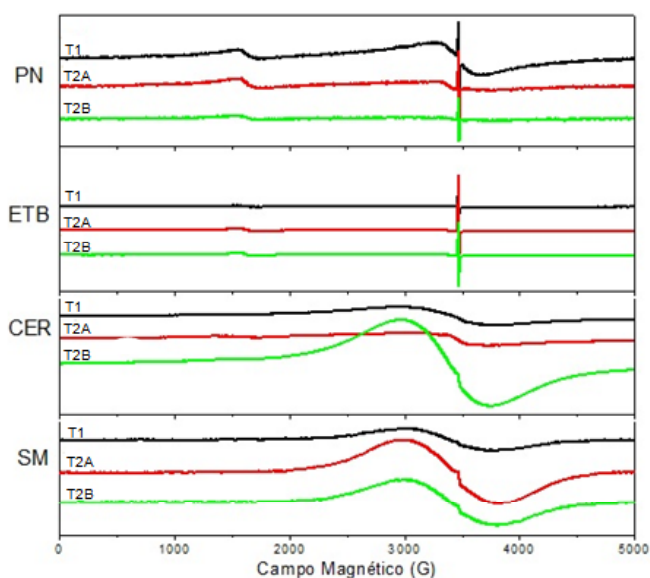


FIGURA 22 – ESPECTROS MÉDIOS DE EPR PARA OS 4 GRUPOS DE ÁCIDOS HÚMICOS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA E T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).

Nas FIGURAS 23 e 24 são apresentados os espectros médios de EPR para as amostras de HU extraídas de solos testemunhas (FIGURA 23) e diferentes tratamentos (T1 e T2 (FIGURA 24)).

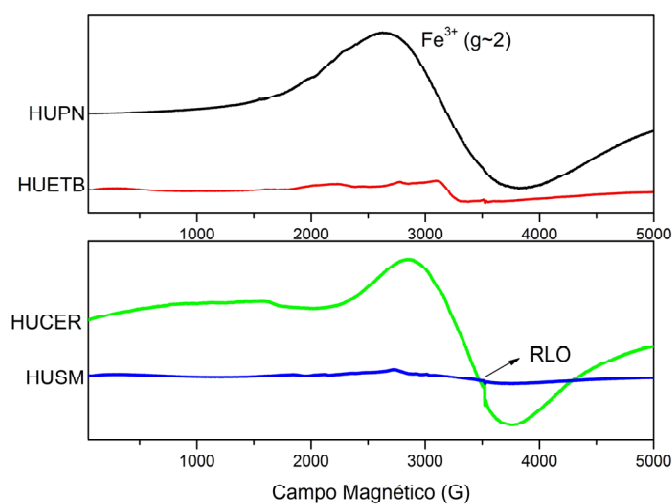


FIGURA 23 – ESPECTROS DE EPR PARA AS AMOSTRAS DE HU EXTRAÍDAS DE SOLOS TESTEMUNHAS.

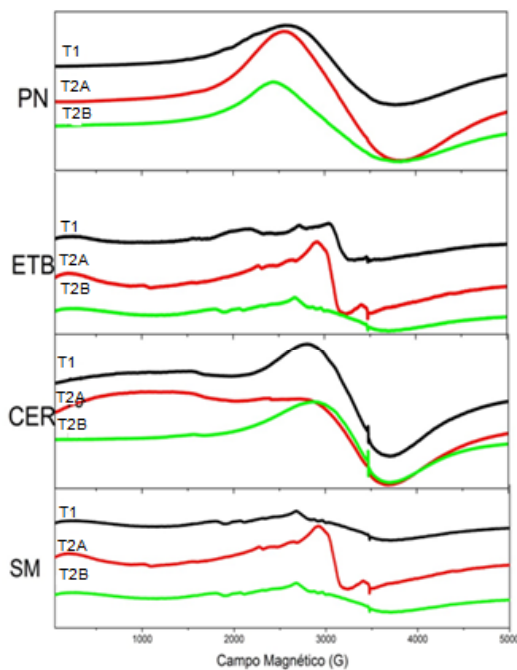


FIGURA 24 – ESPECTROS MÉDIOS DE EPR PARA OS 4 GRUPOS DE HUMINAS (PN, ETB, CER E SM) E OS REPECTIVOS TRATAMENTOS. T1= AMOSTRA TESTEMUNHA E T2= AMOSTRA CONDICIONADA COM XISTO (A E B= SÃO AS DUPLICATAS DO TRATAMENTO).

Um dos dados mais importantes obtidos a partir dos espectros de EPR é a concentração de radicais livres orgânicos do tipo semiquinona (RLO). As concentrações de RLO, medida na forma de concentração de spins por grama de amostra ou por gramas de C, os quais são estabilizados por estruturas aromáticas condensadas, tem sido relacionada com o grau de humificação da MOS (RIFFALDI e SCHNITZER, 1972). Quanto maior a concentração de RLO, maior a humificação da MOS. Normalmente, o caráter mais humificado está relacionado com a formação de compostos mais condensados que favorecem a estabilização destes radicais (MARTIN-NETO *et al.*, 1998).

Nos espectros de EPR, à temperatura ambiente foram observadas linhas largas em $g \sim 2$, características de íons Fe^{3+} em domínios concentrados (Fe^{3+} na forma de óxidos e hidróxidos) nas amostras de AHCER e AHSM (FIGURA 21). Isto pode ser devido à maior interação destes AH com os óxidos de ferro do solo. A maior concentração de ferro em domínios concentrados nessas amostras pode ter contribuído para o aumento da razão E_4/E_6 (1,80 e 2,08 - estado sólido) calculadas dos espectros de DRUV-Vis, porque os óxidos de ferro goetita e hematita absorvem em 485 e 550 nm, respectivamente. Na mesma região observaram-se linhas estreitas de menor intensidade, referentes à presença de radical livre orgânico (RLO), mais evidentes nas amostras AHPN, AHETB, HUCER e HUSM. Isto porque, como já citado, o extrator conseguiu extrair mais MO dos solos PN e ETB mesmo estes sendo pobre em carbono, pois a MO está mais exposta para estas amostras (esta MO foi para os AH).

Nas amostras de AH que receberam adição de subprodutos do xisto (T2) a linha de RLO se destaca (principalmente para as amostras AHPN e AHETB), por ser uma amostra com baixos teores de íons Fe^{3+} (FIGURA 22).

Na análise dos espectros de EPR, a amostra AHPN apresentou sinal para domínios diluídos de Fe^{3+} , $g \sim 4,3$ (Fe^{3+} de spin alto em sítios octaédricos ou tetraédricos com alta distorção rômica), com maior intensidade, quando comparada às demais, sugerindo que o ácido húmico desta amostra apresenta maior teor de ferro em sítios isolados. Isto concorda com os dados de FTIR, banda em 1625 cm^{-1} devida a complexos metálicos de carboxilatos.

Apesar de não se observar diferenças visuais entre os tratamentos aplicados (T1 e T2) por EPR, sendo que esta tendência segue para as demais amostras (FIGURA 22), observam-se diferenças entre os tipos de solos, pois para as amostras

AHPN e AHETB a linha do RLO se destaca devido ao já comentado acima. Já para as HUCER e HUSM observa-se também que a linha do RLO se destaca (FIGURA 23), o qual não foi observado para amostra HUPN e HUETB (FIGURA 23 E 24). Isto nos sugere como já citado, que o extrator não conseguiu extrair toda a MO das amostras HUCER e HUSM, pois neste tipo de solo a MO está mais protegida e seria necessário um extrator mais forte.

A partir dos espectros de EPR em 50G foram calculados os valores de spin por g^{-1} , largura de linha (ΔH) (apenas para as amostras de AH) e o fator g (TABELA 8) conforme descrito no item 4.5.3.

Na FIGURA 21, pode ser observado o sinal de EPR da matéria orgânica nas frações granulométricas do solo em valor g (fator giromagnético) de $\sim 2,004$. Segundo Senesi (1990), este valor do fator g é característico do RLO, possivelmente conjugado com vários anéis aromáticos na matéria orgânica. A detecção do sinal de EPR do RLO da matéria orgânica nas frações granulométricas somente foi possível pelos baixos teores de Fe total e Fe oxalato neste solo.

De forma geral, foi observado que o valor de radicais livres (TABELA 8) variou de $1,74 \times 10^{18}$ a $3,89 \times 10^{19}$ spin. g^{-1} para as amostras de AH, e de $3,85 \times 10^{17}$ a $3,41 \times 10^{21}$ spin g^{-1} para as amostras de HU. Além disso, foi observado também que a concentração de spin por grama foi maior para as amostras ETB e SM tanto para os AH quanto para as HU. Observaram-se pequenas variações na concentração de spin das amostras que receberam adição de xisto. Sabendo-se que quanto maior a concentração de spin de uma amostra, maior será o seu grau de humificação, verificou-se que as amostras ETB e SM apresentaram maior grau de humificação. Como as huminas apresentam altos teores de íons metálicos, particularmente Fe^{3+} , poderá existir limitações da espectroscopia de EPR para detectar os radicais livres semiquinona. Isto porque o íon ferro (III) é paramagnético e seu intenso sinal se sobrepõe ao dos grupos semiquinonas (MARTIN-NETO *et al.*, 1996).

A largura de linha do RLO também fornece informações em relação à qualidade da MO, uma vez que a menor largura de linha indica avançado grau de humificação (BAYER *et al.*, 2003). Os resultados obtidos da largura de linha para as amostras de AH (TABELA 8) variaram de 3,47 a 7,91. Observou-se menor largura de linha para as amostras PN e ETB. Segundo SAAB (2004), a menor largura de linha

do sinal de EPR também pode indicar maior interação da matéria orgânica com a fração mineral nesta fração, maior quantidade de Fe^{3+} em g~2.

Em suma, tanto para as amostras de AH quanto para as HU (FIGURA 22 e 24) não se observou diferenças visuais entre os tratamentos T1 e T2. Isto se deve também por este experimento inicial ser de curta duração, sendo um dos primeiros experimentos neste foco de investigação da MOS.

TABELA 8 – QUANTIDADE SPIN G^{-1} , FATOR G E LARGURA DE LINHA (ΔH) DAS FRAÇÕES ESTUDADAS (AH E HU).

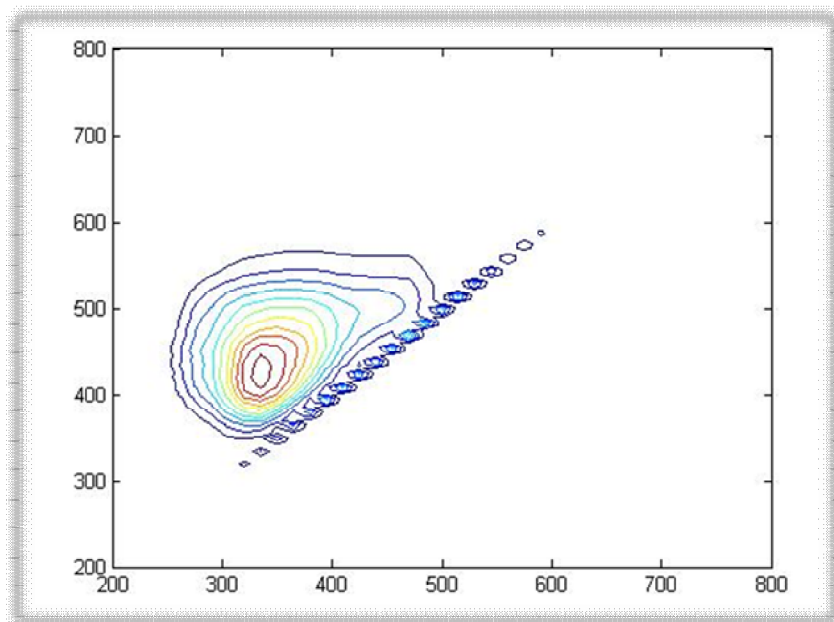
AMOSTRAS	SPIN/g		FATOR g		ΔH (G)
	AH	HU	AH	HU	AH
PNT1	$5,14 \times 10^{18}$	$2,06 \times 10^{18}$	2,003	2,003	4,33
PNT2A	$2,89 \times 10^{18}$	$4,66 \times 10^{18}$	2,003	2,003	4,53
PNT2B	$7,11 \times 10^{18}$	$1,58 \times 10^{18}$	2,004	2,004	4,78
ETBT1	$1,16 \times 10^{19}$	$3,85 \times 10^{17}$	2,003	2,004	3,92
ETBT2A	$1,55 \times 10^{19}$	$1,19 \times 10^{18}$	2,003	2,003	3,96
ETBT2B	$1,54 \times 10^{19}$	$7,38 \times 10^{17}$	2,003	2,004	4,20
CERT1	$1,74 \times 10^{18}$	$1,24 \times 10^{19}$	2,003	2,003	3,84
CERT2A	$1,76 \times 10^{18}$	$6,67 \times 10^{18}$	2,003	2,003	3,47
CERT2B	$8,60 \times 10^{18}$	$9,86 \times 10^{18}$	2,001	2,003	4,90
SMT1	$1,07 \times 10^{19}$	$1,49 \times 10^{19}$	2,005	2,002	7,91
SMT2A	$3,89 \times 10^{19}$	$1,89 \times 10^{19}$	2,002	2,001	7,89
SMT2B	$1,68 \times 10^{19}$	$3,41 \times 10^{21}$	2,006	2,003	7,50

FONTE: o autor.

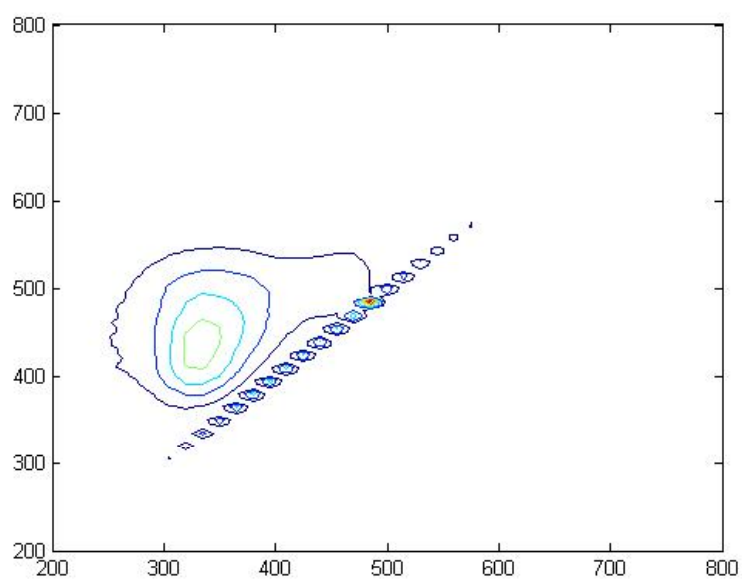
5.3.4 Espectroscopia de fluorescência molecular (EFM)

Neste trabalho foram realizados estudos espectrofotométricos de fluorescência molecular para as amostras de AF, através dos espectros obtidos diretamente da solução de extração (pH=1,0), nas modalidades de: emissão, excitação e sincronizada. A FIGURA 25 (a, b, c e d) apresenta os espectros no

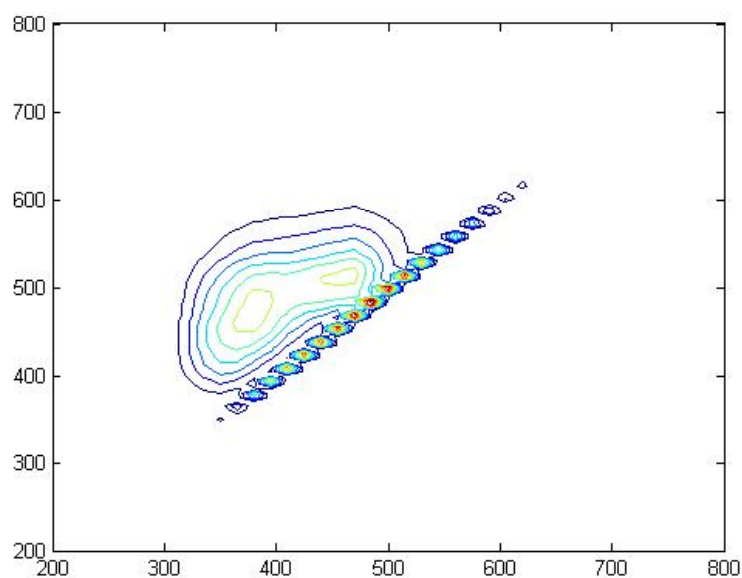
modo tridimensional de emissão – excitação das amostras de AF testemunhas (AFT1).



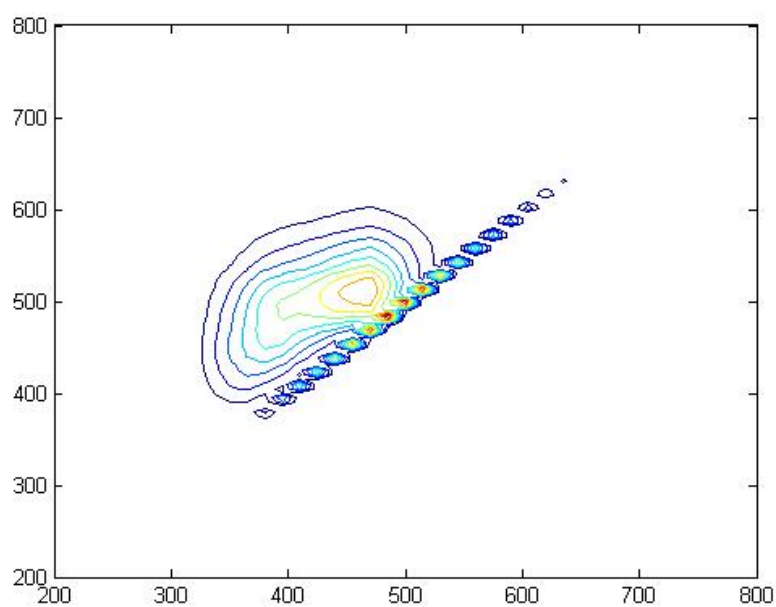
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 25 – ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA TOTAL NO MODO MATRIZ EXCITAÇÃO-EMIÇÃO (OU MAPAS DE CONTO) DOS AF EXTRAÍDOS DO SOLO: (A) PARAÍSO DO NORTE, (B) ETB, (C) CERRADO E (D) SÃO MATEUS.

Nos espectros no modo tridimensional de emissão-excitação (FIGURA 25) observaram-se picos máximos nos comprimentos de onda de excitação/emissão

($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) em: 325/420 nm, 340/440 nm, 460/510 nm para as amostras PN, ETB e CER e SM respectivamente, com exceção da amostra AFCERT2B ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 370/460) e para a amostra PNT2A ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 340/430). Os valores das intensidades de fluorescência (IF) foram obtidos a partir destes espectros (TABELA 9). Os valores das intensidades relativas variaram de 64,91 a 118,13, sendo observada intensidade de fluorescência maior para os AFPN e AFETB quando comparadas com os AFCER e AFSM, que pode estar relacionado com as diferenças texturais apresentadas por estes solos, visto que o maior conteúdo de argila nos solos CER e SM podem favorecer a estabilidade da matéria orgânica humificada por meio da formação de complexos organominerais, tornando a MO relativamente mais protegida à degradação microbiana (CANELLAS *et al.*, 2001), com isso, teores maiores de carbono e maior grau de humificação são observados através da fluorescência para estes solos, se comparado aos AFPN e AFETB que apresentam textura arenosa.

Além disso, valores mais baixos nas IF foram notados para os AF extraídos de solos condicionados com subprodutos do xisto (T2), com exceção da AFETBT2A. Esta alteração da IF indica que os AFT2 apresentam estruturas orgânicas mais complexas (maior quantidade de anéis aromáticos condensados na sua composição (OLENDZKI, 2006), a qual pode ser confirmada pelos resultados da razão E_4/E_6 e quantidade spin g^{-1} (TABELA 7 e 8).

TABELA 9 – INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (IF) E PARES DE COMPRIMENTO DE ONDA EXCITAÇÃO-EMIÇÃO (PCEE) PARA AS AMOSTRAS DE AF.

INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA		
AMOSTRAS DE AF	IF	PCEE
PNT1	91,58 ± 0,55	325/420
PNT2A	106,47 ± 2,87	340/430
PNT2B	109,00 ± 1,75	325/420
ETBT1	111,97 ± 4,69	340/440
ETBT2A	118,13 ± 2,76	340/440
ETBT2B	93,63 ± 2,82	340/440
CERT1	75,68 ± 1,62	460/510
CERT2A	64,91 ± 0,73	370/460
CERT2B	75,25 ± 0,47	460/510
SMT1	93,04 ± 0,82	460/510
SMT2A	75,80 ± 1,33	460/510
SMT2B	83,56 ± 0,51	460/510

FONTE: o autor.

Nas FIGURAS 26 e 27, constam os espectros na modalidade emissão dos ácidos fúlvicos de solos testemunha (FIGURA 26) e AF extraídos dos solos PN, ETB, CER e SM com diferentes tratamentos (FIGURA 27).

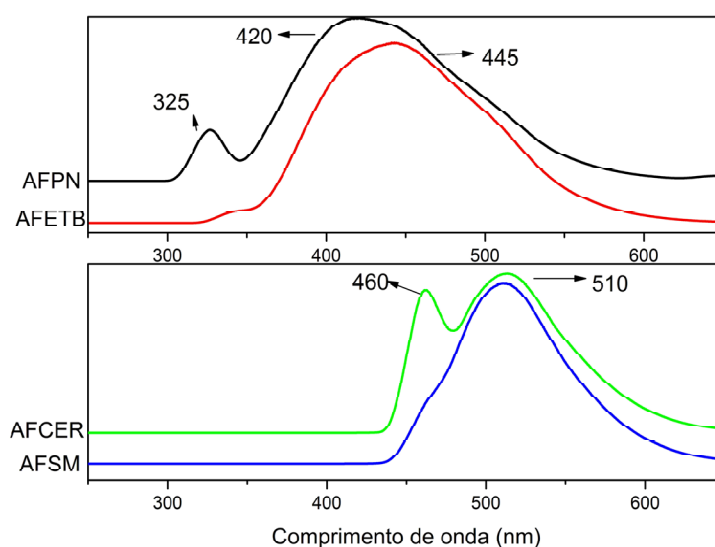


FIGURA 26 – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE EMISSÃO ($\lambda_{\text{EXCITAÇÃO}} = \text{MÁXIMO DO } \lambda_{\text{EXC}}$ OBTIDO DE CADA AMOSTRA) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE (pH = 1,0) PARA AS AMOSTRAS DE AF EXTRAÍDOS DOS SOLOS TESTEMUNHA.

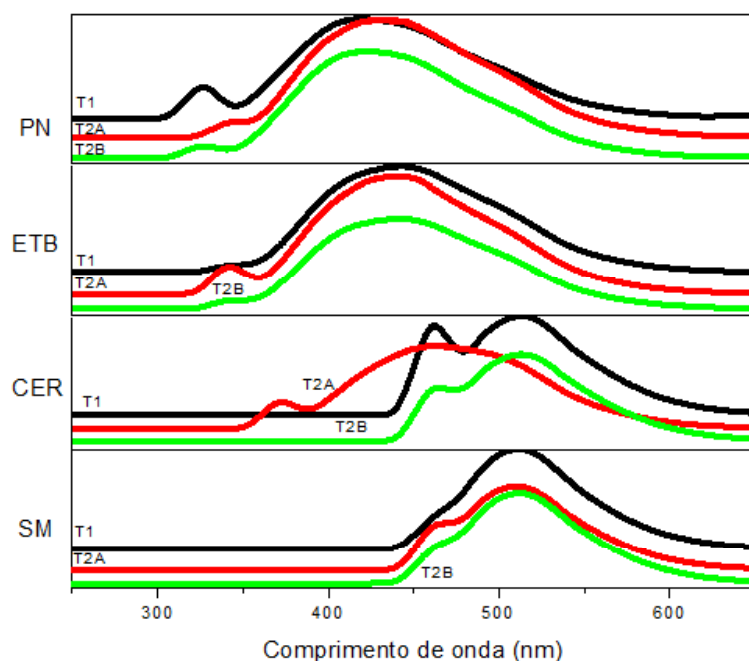


FIGURA 27 – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE EMISSÃO ($\lambda_{\text{EXCITAÇÃO}} = \text{MÁXIMO DO } \lambda_{\text{EXC}} \text{ OBTIDO DE CADA AMOSTRA}$) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE EXTRAÇÃO (pH = 1,0) PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS (T1 E T2): (A) PARAÍSO DO NORTE, (B) ETB, (C) CERRADO E (D) SÃO MATEUS.

Para os espectros de fluorescência molecular na modalidade emissão dos AF (FIGURA 26) a banda da intensidade máxima de emissão dos AFs ocorreu próximo de 440 nm (amostras PN e ETB) e próximo a 500 nm (amostras CER e SM). Os dados da literatura indicam que AF, isolado a partir de solo, normalmente apresentam uma intensidade máxima de comprimento de onda que varia entre 435 e 465 nm, embora comprimentos de onda mais elevados fossem relatados em alguns casos de máximo de intensidade de alguns AFs extraídos de solo (500-520 nm) (SENESI, 1990).

A emissão em comprimentos de onda de excitação mais curtos (~ 360 nm) pode ser interpretada, principalmente, como presença de anéis aromáticos com estruturas mais simples na sua composição (amostras PN e ETB). Já os picos em comprimentos de onda de excitação mais longos (~ 460 nm) (amostras CER e SM), podem ser provenientes da emissão de fluoróforos formados por anéis aromáticos condensados e/ou conjugação de anéis aromáticos simples (KANG *et al.*, 2002).

Zsolnay *et al.* (1999), confirmam essas conclusões, excitando diferentes amostras com radiação ultravioleta em 240 nm, observaram um deslocamento para comprimentos de ondas maiores no espectro de emissão da matéria orgânica dissolvida, devido ao progresso no processo de humificação. Ewald *et al.* (1988) observaram um desvio significativo para o vermelho com o aumento do peso molecular da fração de AF.

A discriminação das substâncias húmicas (SH) com diferentes graus de humificação também pode ser obtida utilizando os espectros de fluorescência no modo bidimensional de excitação síncrona (KALBITZ *et al.*, 1999). Este modo apresenta um estreitamento dos picos de fluorescência, assim é possível obter mais informações neste modo de varredura ou mesmo variar seletivamente a intensidade de determinado pico (SENESI *et al.*, 1990; SENESI *et al.*, 1991).

Nas FIGURAS 28 e 29, constam os espectros de varredura sincronizada dos ácidos fúlvicos de solos testemunha e AF extraídos dos solos PN, ETB, CER e SM com diferentes tratamentos. Os espectros síncronos foram obtidos com $\Delta\lambda=18$ nm conforme recomendado para amostras de ácidos fúlvicos na literatura (CHEN *et al.*, 2003; DROUSSI *et al.*, 2009; PEURAVUORI *et al.*, 2002; SANTIN *et al.*, 2009).

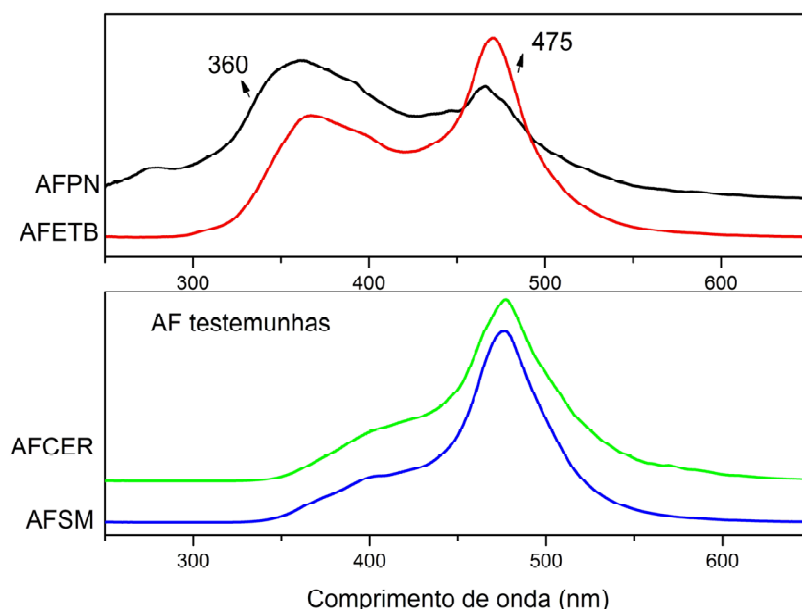


FIGURA 28 – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE SINCROINIZADA ($\lambda_{\text{EMIÇÃO}} = 250\text{-}650$ nm e $\Delta\lambda = 18$ nm) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE EXTRAÇÃO (pH = 1,0) PARA AS AMOSTRAS DE AF EXTRAÍDOS DOS SOLOS TESTEMUNHAS.

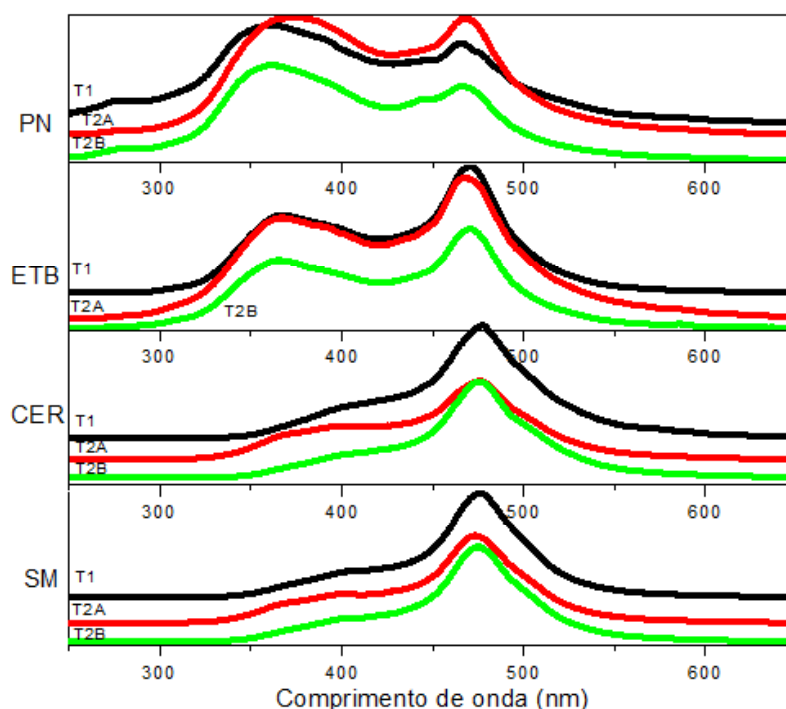


FIGURA 29 – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NA MODALIDADE SINCRONIZADA ($\lambda_{\text{EMIÇÃO}} = 250\text{-}650 \text{ nm}$ e $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$) DOS AF, OBTIDOS DIRETAMENTE DA SOLUÇÃO DE EXTRAÇÃO ($\text{pH} = 1,0$), PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS (T1 E T2): (A) PARAÍSO DO NORTE, (B) ETB, (C) CERRADO E (D) SÃO MATEUS.

Os espectros por fluorescência de varredura sincronizada dos AFs apresentaram duas bandas, uma em torno de 360 e outra em 475 nm. Estes perfis mudam dependendo do grau de humificação. O deslocamento no máximo de intensidade de fluorescência de menores para maiores comprimentos de onda está associado com um aumento no número de núcleos aromáticos altamente substituídos e/ou com um sistema conjugado insaturado capaz de exibir alto grau de ressonância. Os espectros do AFPN e AFETB apresentam o máximo de emissão em aproximadamente 360 nm, indicando, assim, que sua estrutura é formada por fluoróforos mais simples. Apesar dos espectros dos ácidos fúlvicos apresentarem bandas largas, a IF próxima de 440 nm pode ser atribuída a polifenóis, e a banda de 440 a 480 nm indica a presença de compostos de maior massa molecular e com anéis aromáticos policondensados (AFCER e AFSM) (CHEN *et al.*, 2003; PEURAVUORI *et al.*, 2002).

6 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos a partir das técnicas aplicadas neste estudo pode-se observar por FTIR e EPR que as HU apresentam um grande número de sítios ionizáveis, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos, possibilitando a formação de complexos estáveis com cátions (Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.).

De modo geral, observaram-se que as diferenças nos espectros obtidos pelas técnicas espectroscópicas são devidas principalmente as diferentes classificações dos solos. Isto porque o extrator conseguiu extrair mais MO dos solos PN e ETB mesmo estes sendo pobres em carbono, pois a MO está mais exposta nestas amostras. Já para as amostras CER e SM (apresentaram maior teor de carbono no solo) o extrator não foi forte o suficiente para extrair toda a MO em função da MO estar protegida pelas argilas e siltes dos minerais do solo.

Por meio da PCA verificou-se que não houve discriminação dos grupos em relação ao tratamento a que as amostras foram submetidas, houve apenas discriminação das amostras devido as diferentes classificações dos solos (o que também foi observado por FTIR através das bandas nas regiões de 3700-3440, 2000-1890 e 1100 cm^{-1} , referentes a estruturas inorgânicas e as bandas em 2930, 2850, 1720 e 1640 cm^{-1} , referentes a estruturas orgânicas).

Os AH apresentaram maior incremento orgânico observado por FTIR, DRUV-VIS e EPR, também maior valor de concentração de radicais livres quando comparados com as HU, ou seja, maior teor de material orgânico via EPR, como já esperado.

As diferenças entre os AF (T1 e T2) foram evidentes pela análise espectroscópica de fluorescência molecular aplicadas neste estudo. Os AFPN e AFETB apresentaram maiores IFs quando comparadas com os AFCER e AFSM, isto pode estar relacionado com as diferenças texturais apresentadas por estes solos, com isso, teores menores de carbono e menor grau de humificação são observados através da fluorescência para estes solos.

Os AFT2 apresentaram maiores conteúdos aromáticos e massa molecular. Os AFPNT2 apresentaram maior quantidade de carbono alifático que foi comprovada pela menor intensidade de fluorescência emitida com excitação em aproximadamente 370 nm, indicando que o mesmo apresenta menor quantidade de fluoróforos e menor quantidade de compostos hidrofóbicos incorporados na sua

estrutura supramolecular. Valores mais baixos nas IF foram notados nos AFT5, com exceção da AFETBT2A. Esta verificação sugere a presença de componentes moleculares com tamanhos moleculares relativamente maiores.

Em resumo, tanto para as análises químicas quanto pelas técnicas espectroscópicas utilizadas neste estudo, e também por todas as frações das substâncias húmicas analisadas (AF, AH e HU) não foram observadas diferenças entre os tratamentos T1 e T2. Isto se deve também por este experimento inicial ser de curta duração, sendo um dos primeiros experimentos neste foco de investigação da MOS.

REFERÊNCIAS

ABBRUZZINI, T. F. **Qualidade e quantidade da matéria orgânica do solo em cultivo convencional e orgânico de cana-de-açúcar**. 92 f. Dissertação de Mestrado. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2011.

ALBA, J. M. F. **Recuperação de áreas mineradas**. 2º edição revista. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília-DF, p. 24-43, 2010.

ANDREUX, F.; BECERRA, S.P. Fraccionamiento y caracterización del material húmico en algunos suelos de sabana de la Orinoquia colombiana. **Turrialba**, v. 25, p.191-198, 1975.

ARAUJO, M. A.; TORMENA, C. A.; SILVA, A. P. Propriedades físicas de um latossolo vermelho distrófico e sob mata nativa. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 28, p. 337-345, 2004.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6ª ED. v. 2. LTC. Rio de Janeiro, 1999.

AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos-MS, Brasil. **Rev. Saúde e Biol.**, v. 1, n. 2, p. 59-71, 2006.

BARIQUELLO, M. F. **Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectados por espectroscopia**. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L. & SAAB, S.C. Diminuição da humificação da matéria orgânica de um Cambissolo Húmico em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 537-544, 2003.

BAYER, C.; MIELNICKZUC, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. de A.; CAMARGO, F. O (eds). **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, cap. 2, p. 09-23, 1999.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. **Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas: um procedimento simplificado e de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 14p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).

BRACEWELL, J. M.; ROBERTSON, G. W. Characteristics of soil organic matter in temperate soils by Curie-point pyrolysis-mass spectrometry. 1.Organic matter variations with drainage and mull humification in A horizons. **Journal Soil Science**, v. 35, p. 549--558, 1984.

BRIGHENTI, C. R. G.; REIS, E. L.; REIS, C. Características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem. **Eclética Química**, v. 35, p. 69-82, 2010.

BRONICK, C. J.; LAL, R. Soil structure and management: a review. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 3-22, 2005.

BUDZIAK, C. R; MAIA, C. M.F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quim. Nova**, v. 27, p. 399-403, 2004.

BUSATO, J. G; LEÃO, T. P.; BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P. Organic matter quality and dynamics in tropical soils amended with sugar industry residue. **Rev. Bras. Cien. Solo**, v. 36, p. 1179-1188, 2012.

CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

CANELLAS, L.P. et al. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 935-944, 2003.

CANELLAS, L. P. et al. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. et al. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2.ed. **Porto Alegre: Metrópole**, 2008.

CARLOSENA, A.; ANDRADE, J. M.; PRADA, D. Search for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorized traffic influence. **Talanta**, v. 47, p. 753--767, 1998.

CHEFTEZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **J. Environ. Qual. Madison**, v. 25, p. 776-785, 1996.

CHEN, J., LEBOEUF, E.J., DAI, S. and GU, B.H. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 50, p. 639-647, 2003.

CHEN, Y.; SCHNITZER, M. Scanning electron-microscopy of a humic acid and of a fulvic acid and its metal and clay complexes. **Soil Science Society of American Journal**, v. 40, p. 682-686, 1976.

CHRISTIAN, D. Gary, Analytical Chemistry, **John Willeys & Sons**, inc. 5thEd., 1994.

COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L.; MIYAZAWA, E. M. V.; BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H. Estudo da razão E_4/E_6 e aromaticidade por RMN de ^{13}C em estado sólido de AH de um Latossolo Roxo. In: Encontro Brasileiro sobre substâncias húmicas, 2, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Sociedade Brasileira de Substâncias Húmicas/ Embrapa Instrumentação Agropecuária, p.167, 1997.

COGO, S. L.; BRINATTI, A. M.; SAAB, S. C.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; ROSA, J. A.; MASCARENHAS, Y. P. Characterization of oil shale residue and rejects from Irati Formation by electron paramagnetic resonance. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 39, p. 31-34, 2009.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBRS-CQFS, 2004.

CONTE, P.; PICOLLO, A. Conformation arrangement of dissolved humic substances: influence of solution composition on association of humic molecules. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 1682-1690, 1999.

COZZOLINO, A., CONTE, P., PICCOLO, A. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 33, p. 563 – 571, 2001.

CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; NETO, L. M.; CANELLAS, L. P.; PETRERE, V. G. Estudo quimiométrico de características químicas e espectroscópicas de ácidos húmicos extraídos de solos com horizonte A antrópico. **XXXI Congresso Brasileiro de Ciências do solo: Conquistas e desafios da ciência do solo brasileira**, 2007.

CUNHA, T. J. F.; MACEDO, J. R; RIBEIRO, L. P.; PALMIERI, F.; FREITAS, P. L.; AGUIAR, A. C. Impacto do manejo convencional sobre propriedades físicas e

substâncias húmicas de solos sob Cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 1, p. 27-36, 2001.

DICK, D. P.; LEITE, S. B.; DALMOLIN, R. S. D.; ALMEIDA, C. A.; KNICKER, H. Pinus afforestation in South Brazilian highlands: soil chemical attributes and organic matter composition. **Scientia Agricola**, v.68, n.2, p.175-181, 2011.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P. M. (Org). **Química e mineralogia do solo: aplicações**. Viçosa: SBCS, v. 2, p. 2, 2009.

DICK, D. P.; MARTINAZZO, R. Matéria orgânica em ambientes terrestres e aquáticos: compartimentos, composição e reações. In: POLETO, C.; MERTEN, G. H. (Org.) **Qualidade dos Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, cap. 4, p. 65-80, 2006.

DICK, P. D. et al. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 29-39, 2003.

DICK, D.P., MANGRICH, A. S., MENEZES, S. M. C., PEREIRA, B.F. Chemical Spectroscopical Characterization of Humic Acids from two South Brazilian Coals of Different Ranks. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 13, p. 177-182, 2002.

DYNI, J. R. Geology and resources of some world oil-shale deposits. **Oil Shale Journal**, v. 20, p. 193-252, 2003.

DOBBSS, L.B.; CANELLAS, L.P.; ALLEONI, L.R.F.; REZENDE, C.E. FONTES, M.P.F. & VELLOSO, A.C.X. Eletroquímica de Latossolos brasileiros após a remoção da matéria orgânica humificada solúvel. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 985-996, 2008.

DROUSSI, Z., D'ORAZIO, V., HAFIDI, M. and OUATMANE, A. Elemental and spectroscopic characterization of humic-acid-like compounds during composting of olive mill by-products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1289-1297, 2009.

ELLIOTA, G. N.; WORGANB, D. B.; DRAPERB, J.; SCULLIONB, J. Soil differentiation using fingerprint Fourier transform infrared spectroscopy, chemometrics and genetic algorithm-based feature selection. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 39, p. 2888-2896, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA, 412p (EMBRAPA/CNPQ-RJ. Documentos, 5), 1999.

ENCYCLOPEDIA of soil Science. New York: Rattan Lal, v. 1, 2006.

FARMER, V.C. The Infrared Spectra of Minerals. Monograph 4. **Mineralogical Society**, London, 539 pp, 1974.

FASSARELLA, K. M.; SIMÃO, J. B. P.; LIMA, W. L.; PELUZIO, J. B. E. Caracterização quali-quantitativa da matéria orgânica do solo. **Revista Verde**, v. 7, n. 5, p.18-30, 2012.

FOOKEN, U.; LIEBEZEIT, G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, v. 164, p.173-181, 2000.

GIOVANELA, M. **Caracterização química e morfológica de substâncias húmicas de ambientes aquáticos**. 140 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e o método de Rietveld da fração argila de um Latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa (PR), 2008a.

GONÇALVES, D.; LEITE, W. C.; BRINATTI, A. M.; SAAB, S. C.; IAROSZ, K. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CARNEIRO, P. I. B.; ROSA, J. A. Mineralogia de um Latossolo vermelho distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1369-1377, 2008b.

GONDAR, D.; LOPEZ, R. S.; ANTELO, F. A. Characterization and acid–base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. **Geoderma**, v. 126, p. 367-374, 2005.

GOODMAN, B. A.; HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, M. J. ed. Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. London, **Chapman and Hall**, p. 173-225, 1994.

GUERRA, J. G. M. & SANTOS, G. A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G. A. & CAMARGO, F. A. O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto

Alegre, Gêneses, p. 267-291, 1999.

GUIMARÃES, E. **Caracterização de solos basálticos através de análises química e espectroscópica em laboratório e por satélite**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structures, and environmental influences. **Soil Science**, v. 166, p. 723-737, 2001.

HAYES, M.H.B., SWIFT, R.S. The chemistry of soil organic colloids. In: GREENWOOD, D.J.; HAYES, M.H.B. (Ed.). **The Chemistry of Soil Constituents**. Wiley, *Inter-Science*, New York, p. 179-230, 1978.

HEVIA, G. G.; BUSCHIAZZO, D. E.; HEPPEL, E. N.; URIOSTE, A. M.; ANTÓN, E. L. Organic matter in size fractions of soils of the semiarid Argentina. Effects of climate, soil texture and management. **Geoderma**, v. 116, p. 265-277, 2003.

IBRAHIM, K. M., JABER, J. O. Geochemistry and environmental impacts of retorted oil shale from Jordan. **Environmental Geology**, v. 52, p. 974-984, 2007.

JONES, M. N.; BRYAN, N. C. Colloidal properties of humic substances. **Advances colloind and interface science**, v. 78, p. 1-48, 1998.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochem.**, v. 47, 219-238, 1999.

KONOVA, M. M. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and soil fertility. **Oxford: Pergamon Press**, p. 124-151, 1966.

LAKOWICZ, J.R. "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 3rd ed., **Plenum**, NewYork, 2002.

MAIA, C. M. B. F.; FUKAMACHI, C. R. B.; PICCOLO, A.; MANGRICH, A. S. EPR and DRIFT spectroscopic characterization of humic fractions during composting of sawdust and paper mill sludge. **Brazilian Journal of Foresty Research**. Colombo, v. 32, p. 117-122, 2012.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. Piracicaba: **Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato**, 1989.

MANGRICH, A. S., SILVA, L., PEREIRA, B. F., MESSERCHMIDT, I. Proposal of EPR based method for pollution level monitoring in mangrove sediments. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, p. 294-298, 2001.

MANGRICH, A.S. **Caracterização de Complexos de Substâncias Húmicas com VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}** . Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1983.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R. & SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, v. 81, p. 305-311, 1998.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.; TRAGHETTA, D. G. Fracionamento físico da matéria orgânica do solo e caracterização por espectroscopia de EPR. **Comunicado Técnico, Embrapa**, nº 10, p. 1-7, 1996.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULLO, A.E. & TRAGHETA, D. G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a mollisol. **Soil Science**, v. 157, p. 365-372, 1994.

MELO V. F.; SCHAEFER, R.; GONÇALVES, C. E. Matéria orgânica em solos desenvolvidos de rochas máficas no nordeste de Roraima. **Acta Amazônica**, v. 39, p. 53-60, 2009.

MIANO, T. M.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. Fluorescence spectroscopy of humic substances. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 52, p. 1016-1019, 1988.

MILORI, D.M.B.P.; MARTIN NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUCK, J. & BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, p. 739-749, 2002.

MIOTTO, D.M.M.; MACHADO, N.R.C.F. Utilização de xisto retornado como matéria-prima em síntese de zeólitas. **Acta Scientiarum. Technology**, v.28, p.39-45, 2006.

MOSTERT, M. M. R.; AYOKO, G. A.; KOKOT, S.; Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, 2010.

NAIDJA, A., HUANG, P. M., ANDRESON, D. W. & VAN KESSEL, C. Fourier transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated CO₂ and N fertilization. **Applied Spectroscopy**, v. 56, 2002.

NETO, M. M. J.; MOITA, C. G. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, 21, 467-469, 1997.

NICOLINI, J., PEREIRA, B. F., PILLON, C. N., MACHADO, V. G., LOPES, W. A., ANDRADE, J. B., MANGRICH, A. S. Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioner for food and agro-energy production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 112-117, 2011.

OLENDZKI, R. N. **Caracterização das interações das substâncias húmicas com a matéria orgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do sequestro de carbono no solo**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Curitiba, 2006.

PEREIRA, I.S., ANTUNES, L. E. C., SILVEIRA, C. A. P., MESSIAS, R. S., GARDIN, J. P. P., SCHENEIDER, F. C., PILLON, C. N. Caracterização Agronômica da Amoreira-preta Cultivada no Sul do Estado do Paraná. Projeto Xisto Agrícola – **Documentos 271**. 2009a.

PEREIRA, B. F. **Novas abordagens no preparo e na caracterização de substâncias húmicas**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

PEREIRA, H.S.; VITTI, G.C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, v.22, p.317-322, 2004.

PETROBRAS.SIX: Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: junho de 2013.

PEURAVUORI, J., KOIVIKKO, R. and PIHLAJA, K. Characterization. differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552-4562, 2002.

PICOLLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in agronomy**, v. 75, p. 57-134, 2002.

PICOLLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810-832, 2001.

PICCOLO, A.; ZACCHEO, P.; GENEVINI, P. G. Chemical characterization of humic substances extracted from organic-waste-amended soils. **Bioresource Technology**, v. 40, p. 272-282, 1992.

PIGATIN, L. B. F. **Compostos orgânicos de origem agroindustrial e urbana aplicados à produção vegetal e fertilidade do solo**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Instituto de Química de São Carlos, 2011.

PIMENTEL, P.M.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MELO, D. M. A.; ANJOS, M. J.; GONZÁLEZ, G. Characterization of retorted shale for use in heavy metal removal. **Applied Clay Science**, v.48, p.375-378, 2010.

PIMENTEL, P. M., GONZALEZ, G., MELO, M. F. A., MELO, D. M. A., SILVA, C. N., ASSUNÇÃO, A. L. C. Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes. **Fuel Processing Technology**, v.89, p. 62-67, 2008.

PIMENTEL, P.M.; SILVA JUNIOR, C.N.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D.M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v.52, p.194-199, 2006.

PIÑEIRO, A. M.; SECO-GESTO, E. M.; BERMEJO-BARRERA, A.; BERMEJO-BARRERA, P. Characterization of surface marine sediments from Ría de Arousa estuary according to extractable humic matter content. **Chemosphere**, v. 64, p. 866-873, 2006.

QUIROGA, A. R.; BUSCHIAZZO, D. E.; PEINEMANN, N. Management discriminant properties in semiarid soils. **Soil Science**, v. 163, p. 591–597, 1998.

RASHID, M. A. Geochemistry of marine humic compounds. New York: **Springer-Verlag**, p. 67-90, 1985.

REEVES, D. W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. **Soil and Tillage Research**, v. 43, p. 131-167, 1997.

RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. **Soil Science Society of America Journal**, v. 36, p. 301-305, 1972.

RIVERO, C.; SENESI, N.; PAOLINI, J.; D'ORAZIO, V. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. **Geoderma**, V. 81, p. 227-239, 1988.

RUSSEL, J. D., FRASER, A. R. Clay Mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. Cap. 2 **Infrared Methods**. Editado por M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994.

SAAB, S. C., MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E_4/E_6 : estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de ^{13}C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, v. 30, p. 260-263, 2007.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L.; Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humic substances. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, p. 34-37, 2004.

SANCHES, S. M., DE CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v. 32, p. 49 – 56, 2007.

SANTIN, C., GONZALEZ-PEREZ, M., OTERO, X.L., ALVAREZ, M.A. and MACIAS, F. Humic substances in estuarine soils colonized by *Spartina maritima*. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 81, p. 481-490, 2009.

SANTOS, J. V.; MANGRICH, A. S.; PEREIRA, B. F.; PILLON, C. N.; NOVOTNY, E. H.; BONAGAMBA, T. J.; ABBT- BRAUN, G.; FRIMMEL, F. H. ^{13}C and EPR Spectroscopic Evaluation of Oil Mined Soil Recuperation. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24, p. 1 – 7, 2013.

SANTOS, L. M.; SIMÕES, M. L.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L.; PEREIRA-FILHO, E. R. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopy data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications. **Geoderma**, v. 155, p. 121-127, 2010.

SANTOS, J. V. **Caracterização química e espectroscópica de solos da área recuperada após mineração de xisto**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009.

SCHNITZER, M., KODAMA, H., & RIPMESESTER, J.A., Determination of the Aromaticity of Humic Substances by X-Ray Diffraction Analysis. **Soil Science Society of America**, v. 55, p. 745-750, 1991.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A. L., ed. **Methods of soil analysis**. Chemical and mineralogical properties. 2.ed. Madison, ASA/SSSA, p. 581-624, 1982.

SCHNITZER, M. Humic Substances: Chemistry and reation. In soil organic matter, **Elsevier Pusblishing Co., Amsterdam**, p. 1-64, 1978.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. p. 1-55.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SCHULTEN, H. R.; HEMPLING, R.; ZCCH, W. Discriminating horizons in a moder profile by Field ionization mass spectrometry and pattern recognition. **Geoderma**, v. 41, p. 211-222, 1988.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S., VALARINI, P. J. Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study. **Soil & Tillage Research**, v. 67, p. 171–181, 2002.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S., VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos (Evaluation of the use of chemometric methods in soil analysis). **Química Nova**, v. 23, p. 547–556, 2000.

SENESI, N.; SCHNITZER, M. Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. **Soil Science**, v. 123, p. 224-234, 1997.

SENESI N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R. & BRUNETTI, G. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, p. 259-271, 1991.

SENESI, N.; MIANO, T. M. & BRUNETI, G. Humic-like Substances in organic amendments and effects on native soil humic Substances. In: PICCOLO, A. **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam, Elsevier, p. 531-595, 1996.

SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. **Advances in Soil Science**, v. 14, p. 77-130, New York, Springer, 1990.

SERUDO, R. L.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. R.; PATERLINI, W. C.; ROSA, A. H.; SILVA, H. C.; BOTERO, W. G. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, v. 138, p. 229-236, 2007.

SHEER, B. B., SILVEIRA, C. A. P., PILLON, C. N., SCHENEIDER, F. C., GARDIN, J. P. P., FERREIRA, L. H. G., VOIGT, M. A., MESSIAS, R. S., DOS ANJOS E SILVA, S. D., BORGES, I., OLIVEIRA, T. R., ARAÚJO, V. F. Segurança dos Órgãos de Colheita a partir do Uso das Matrizes Sólidas de Xisto na Adubação de Base para a Cultura da Batata. Projeto Xisto Agrícola – **Relatório Interno**. 2009^a

SILVA, C. A. Uso de resíduos orgânicos na agricultura. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole, p. 597-613, 2008.

SILVA, C.A.; VALE, F.R.; MENDONÇA, E.S.; LIMA, J. M.; CARVALHO, J. G. **Dinâmica da matéria orgânica e da mineralização do nitrogênio e enxofre em solos sob vegetação natural e cultivados com calcário e fósforo**. Tese de Doutorado Lavras: Universidade Federal de Lavras, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Ed. Guanabara Koogan S. A, 1979.

SIMPSON, A. J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, p. 72-80, 2002a.

SIMPSON, A. J. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, v. 89, p. 84-88, 2002b.

SIRTOLI, A. E., SERRAT, B. M., WISNIEWSKI, C. **Manual de Diagnóstico da Fertilidade e Manejo dos Solos Agrícolas**. 2ª edição Revisada e Ampliada. Ed. UFPR/Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2003.

STARK, J.M.; REDENTE, E.F. Plant uptake and cycling of trace elements on retorted oil shale disposal piles. **Journal of Environmental Quality**, v.19, n.3, p. 495-501, 1990.

STEVENSON, F.J., **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York. 1994.

SWIF, R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations. In: HAYES, M. H. B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, R. S. (Ed) **Humic substances II: in search of structure**. New York: John Wiley, p. 449-466, 1989.

TEDESCO, M.J.; SELBACH, P.A.; GIANELLO, C. & CAMARGO, F.A.O. Resíduos orgânicos no solo e impactos no ambiente. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre, Gêneses, p.159-192, 1999.

TOMÉ JÚNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997.

VERGNOUX, A.; GUILIANO, M.; ROCCO, R.; DOMEIZEL, M.; THERAULAZ, F.; DOUMENQ, P. Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soils. **Environmental Research**, v. 111, p. 205-214, 2011.

WANDER, M. M., BOLLERO, G. A. Soil quality assessment of tillage impacts in Illinois. **Soil Science Society of America**, v. 63, p. 961–971, 1999.
WILSON, M. J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. Chapman & Hall, London, 1994.

XING, B. & CHEN, Z. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter. **Soil Science**, v. 164, p. 40-47, 1999.

XISTO AGRÍCOLA. Caracterização mineralógica, química, microbiológica e espectroscópica – Avaliação de risco dos sólidos de xisto. **Relatório Técnico**. Pelotas, 70p, 2006.

YEN, T. F., CHILINGARIAN, G. V. Oil shale. **Amsterdam: Elsevier**, 1976.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, p. 45-50, 1999.